



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

SANNY WEDJA MELO MACHADO DE CARVALHO

**ESTUDOS DE APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS DE NANOCRISTAIS
SEMICONDUCTORES DE CdTe CRESCIDOS EM MATRIZES INORGÂNICAS**

***ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS STUDY OF CdTe SEMICONDUCTOR
NANOCRYSTALS GROWN ON INORGANIC MATRICES***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SANNY WEDJA MELO MACHADO DE CARVALHO

ESTUDOS DE APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS DE NANOCRISTAIS
SEMICONDUCTORES DE CdTe CRESCIDOS EM MATRIZES INORGÂNICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador(a): Prof. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Coorientador(a): Prof. Dra. Eliana Midori Sussuchi

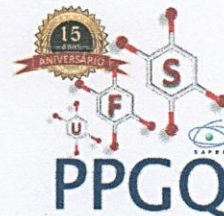
ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS STUDY OF CdTe SEMICONDUCTOR
NANOCRYSTALS GROWN ON INORGANIC MATRICES

Doctoral thesis presented to the Graduate Programm in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.





SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Sanny Wedja Melo Machado de Carvalho apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/02/2019.

Iara de Fatima Gimenez

Prof.^a Dr.^a Iara de Fatima Gimenez
Departamento de Química

José Diogo de Lisboa Dutra

Prof. Dr. José Diogo, de Lisboa Dutra
Departamento de Química

Valeria Priscila de Barros

Prof.^a Dr.^a Valeria Priscila de Barros
Departamento de Química do Campus de Itabaiana

Giancarlo Richard Salazar Banda

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
Universidade Tiradentes

Márcio Fernando Bergamini

Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini
Universidade Federal do Paraná

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C331e Carvalho, Sanny Wedja Melo Machado de
Estudos de aplicações eletroquímicas de nanocristais
semicondutores de CdTe crescidos em matrizes inorgânicas /
Sanny Wedja Melo Machado de Carvalho ; orientadora Iara de
Fátima Gimenez - São Cristóvão, 2019.
128 f. : il.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Sílica. 3. Hidróxidos. 4. Nanocristais. 5. Telureto
de cádmio. 6. Sensores eletroquímicos. 7. Cobre. 8.
Ciprofloxacina. I. Gimenez, Iara de Fátima orient. II. Título.

CDU 54:548-022.532

A Deus.

A minha amada mãe, Gracia Melo, pelo amor e carinho de sempre.

Ao meu esposo, Maico Wiltshire, meu maior incentivador.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado forças para alcançar meus objetivos.

Ao meu esposo Maico e a minha mãe Gracia por serem presentes nos momentos de dificuldades.

À CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

À UFS e ao PPGQ pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte as análises.

Ao NUPEG/UFS pela infraestrutura fornecida.

A todos do LCNT pela cooperação e amizade.

A todos do Quibiom pela cooperação, em especial ao Dr. George Ricardo.

Às professoras doutoras Iara Gimenez e Eliana Sussuchi pela orientação nesses 4 anos de doutorado. Serei eternamente grata. Muito obrigada pela confiança!

Ao DFI/UFS dos Campus São Cristóvão e Itabaiana, nas pessoas do prof. Dr. Rogério e do prof. Dr. Cristiano Meneses, e a José Carlos e Jonathas Rafael pelo auxílio nas análises de DRX.

Ao professor Dr. Luiz Pereira pela realização das análises de MET no LNNano-CNPEM (Campinas-SP).

Aos professores que participaram da banca pelas colaborações e sugestões.

Aos sinceros amigos que conquistei nessa jornada acadêmica que ajudaram a tornar a caminhada mais leve.

A todos que contribuíram de forma significativa para a realização desse trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, nanocristais de CdTe foram sintetizados em matrizes inorgânicas do tipo sílicas mesoporosas (MS) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) com o objetivo de desenvolver métodos sensíveis e seletivos para a detecção eletroquímica de cobre e ciprofloxacina (CPX). Para as sílicas mesoporosas, através de diferentes metodologias de síntese, foram avaliadas a influência das áreas superficiais, volumes e diâmetros dos poros das matrizes de sílica no processo de confinamento das partículas semicondutoras e foi observado que as propriedades de emissão do CdTe (*quantum dots*, QD) dependeram das propriedades texturais das sílicas. Para ambas matrizes inorgânicas, os resultados de espectroscopia de absorção e emissão, assim como as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), evidenciaram a formação dos materiais híbridos contendo os nanocristais de CdTe. As caracterizações eletroquímicas dos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados (EQM) contendo os materiais híbridos (EQM-MS4/QD e EQM-HDL/QD) evidenciaram que a presença dos nanocristais de CdTe levaram a um aumento na sensibilidade da detecção dos analitos estudados. O eletrodo de trabalho constituído do modificador MS4/QD, após a etapa de otimização, apresentou faixa linear para a detecção de Cu^{2+} de $5,0 \times 10^{-8}$ a $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9974$) e o limite de detecção (LOD) calculado foi de $6,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O método desenvolvido mostrou-se eficiente para o monitoramento do Cu^{2+} em cachaça, com resultados quantitativos comparáveis aos obtidos por Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS). A detecção de CPX foi realizada com uso do EQM-HDL/QD, o qual sob condições de 20% de modificador, pH 6,0, tampão BR (*Britton–Robinson*), tempo de acumulação de 300s e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , apresentou, na faixa de $2,5 \times 10^{-8}$ - $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9970$), uma sensibilidade de LOD = $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação (LOQ) de $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, precisão de 3,0%, recuperação de 94,0% e seletividade satisfatória na presença de alguns interferentes. Testes de determinação de CPX em comprimidos comerciais de 500 mg de ciprofloxacina evidenciaram a aplicabilidade do método.

Palavras-chave: Sílicas Mesoporosas, Hidróxidos Duplos Lamelares, Nanocristais de CdTe, Sensores eletroquímicos, Cobre, Ciprofloxacina.

ABSTRACT

In the present work, CdTe nanocrystals were synthesized on inorganic matrices of mesoporous silicas (MS) and lamellar hydroxides (HDL) with the objective of developing efficient and selective methods for the electrochemical detection of copper and ciprofloxacin (CPX). For the mesoporous samples, made through different synthesis methodologies, were evaluated the influence of the surface area, volumes and pore diameters of the silica matrices on the confinement process of the semiconductor particles and it was observed that the emission properties of CdTe (quantum dots, QD) depends on the texture properties of the silicas. For both inorganic matrices, results of absorption and emission spectroscopy, as well as high-resolution transmission electron microscopy images (HRTEM), evidenced a formation of hybrid materials containing CdTe nanocrystals. The electrochemical characterization of the chemically modified carbon electrodes (EQM) containing the compounds (EQM-MS4/QD and EQM-HDL/QD) show that the presence of CdTe nanocrystals, leads to an increase in the detection sensibility toward the studied analytes. After the optimization step, the working electrode made up using the modifier MS4/QD responded to a linear Cu^{2+} detection of 5.0×10^{-8} to $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9974$) and the calculated limit of detection (LOD) was $6.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. The method developed was efficient for the monitoring of Cu^{2+} in the sugarcane liquor, being compared with the outcomes from Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). The detection of CPX was made EQM-HDL/QD, with 20% of modifier, pH 6.0, BR buffer (Britton-Robinson), accumulation time of 300 s and scan rate of 20 mV s^{-1} , in the range 2.5×10^{-8} to $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0.9970$), a sensitivity of $\text{LOD} = 4.2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ and limit of quantification (LOQ) of $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, accuracy of 3.0%, recovery of 94.0% and satisfactory selectivity in the presence of some interferents. Tests of CPX determination in commercial capsules of 500 mg of ciprofloxacin showed the applicability of the method.

Keywords: Mesoporous Silicas, Lamellar Double Hydroxides, CdTe Nanocrystals, Electrochemical Sensors, Copper, Ciprofloxacin.

Lista de Figuras

Figura 1. Tipos de materiais nanoporosos.	3
Figura 2. (A) Relação da energia livre de Gibbs com a supersaturação e a concentração de equilíbrio (C_0 : concentração de equilíbrio (saturada); C_e e C_s concentrações da fase líquida e da fase sólida em equilíbrio); (B) Processo de nucleação e crescimento (C_s : concentração do soluto; $C^{nu}_{máx}$: concentração de nucleação máxima; $C^{nu}_{mín}$: concentração de nucleação mínima).	6
Figura 3. Evolução do processo de <i>ripening</i> de Ostwald.	7
Figura 4. Esquema ilustrativo de uma etapa da precipitação seletiva de tamanhos em dispersões contendo nanopartículas coloidais.	8
Figura 5. Etapas do processo sol-gel.	9
Figura 6. Micrografia MET e isoterma de adsorção e dessorção de N_2	11
Figura 7. Ilustração da formação de mesoporosidade com uso de ácido cítrico.	13
Figura 8. Representação da estrutura da hidrotalcita.	15
Figura 9. Estados eletrônicos de energia de um nanocristal semicondutor na transição de moléculas discretas e semicondutores macrocristalinos.	17
Figura 10. Representação esquemática da transição eletrônica de um nanocristal semicondutor na absorção e emissão de luz nos processos eletroquímicos. ...	18
Figura 11. Representação dos processos de redução (a) e oxidação (b) de uma espécie hipotética A.	19
Figura 12. Anatomia de um ponto quântico.	21
Figura 13. Comportamento dos orbitais moleculares para uma molécula, um semicondutor nanocristalino e um <i>bulk</i>	22
Figura 14. Relação entre os níveis de energia e o tamanho dos nanocristais semicondutores.	24
Figura 15. Agentes de nivelamento do tipo tiol.	26
Figura 16. Ilustração esquemática da dupla camada de MPA em CdTe em meio aquoso.	28
Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K para as sílicas mesoporosas.	53
Figura 18. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K para as sílicas mesoporosas funcionalizadas.	54

Figura 19. Valores de propriedades texturais para as sílicas preparadas sob diferentes condições antes e depois da funcionalização.	55
Figura 20. Espectros de absorção na região do infravermelho das sílicas mesoporosas MS (a), MS1(b), MS2 (c), MS3 (d) e MS4 (e) (A); e FMS (a), FMS1 (b) e FMS4 (c) (B) em KBr.	58
Figura 21. Espectros de absorção na região do infravermelho dos híbridos MS1/QD (a), FMS1/QD (b), MS4/QD (c), FMS4/QD (d), MS/QD (e) e FMS/QD (f) em KBr.	59
Figura 22. a) Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de HDL e HDL/QD; b) aproximação da região dentro do retângulo em (a) em KBr.	61
Figura 23. Difrátogramas de raios X em baixo ângulo das amostras MS, MS1, MS2, MS3 e MS4.	62
Figura 24. Difrátograma de raios X na região de alto ângulo da amostra MS4.	63
Figura 25. Imagem HRTEM da amostra MS4/QD mostrando os espaçamentos d medidos, atribuídos a (101) e (103) perto de 3,52 Å e 2,11 Å, que são os valores padrão para CdTe wurtzita.	64
Figura 26. Difrátogramas de raios X das amostras de HDL e HDL/QD. Difrátogramas inseridos evidenciam a região da mudança da linha de base cristalográfica entre HDL e HDL/QD.	65
Figura 27. Imagem de HRTEM do material híbrido HDL/CdTe mostrando os espaçamentos d medidos, atribuídos a (101) e (103) perto de 3,52 Å e 2,11 Å, respectivamente, que são os valores padrão para CdTe wurtzita.	66
Figura 28. Espectros de fotoluminescência dos híbridos MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD, MS/QD e FMS/QD.	68
Figura 29. Espectros de absorção de reflectância difusa dos híbridos MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD, MS/QD e FMS/QD.	69
Figura 30. Espectros de fotoluminescência (a) e espectros de absorção de reflectância difusa (b) das amostras de HDL e HDL/QD.	70
Figura 31. Imagens de MET dos materiais of MS, MS4, MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD, MS/QD e FMS/QD.	71
Figura 32. Histogramas de distribuição de diâmetros de CdTe, medidos a partir de imagens TEM, para diferentes amostras.	73

Figura 33. Comportamento dos valores das propriedades texturais dos suportes e diâmetros de nanocristais de CdTe para diferentes amostras.	74
Figura 34. Imagens de MET (a-c) da amostra HDL/QD com diferentes ampliações. a) vista expandida mostrando partículas de HDL; b, c) aproximação da região, conforme indicado pelas demarcações retangulares.	75
Figura 35. Voltamogramas cíclicos de $K_3Fe(CN)_6$ (50 mmol L^{-1}) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl e gráficos de I_p versus $v^{1/2}$, obtidos para o EPC (a), EQM-MS4 (b), EQM-MS4/QD (c), EQM-HDL(d) e EQM-HDL/QD(f) a 10, 20, 50, 100, 200 e 300 mV s^{-1}	76
Figura 36. Voltamograma cíclico do EQM-MS4/QD em solução tampão fosfato (pH 7,0) (a); e comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD em velocidade de varredura 20 mV s^{-1} (b).	80
Figura 37. Voltamogramas cíclicos para o EPC, EQM-HDL, EQM-HDL/QD em tampão fosfato, pH 7,0 e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}	81
Figura 38. Processo de voltametria de redissolução anódica (VRA) do cobre.	82
Figura 39. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em tampão fosfato pH 7,0 (a) e tampão BR (b), usando EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD. As condições experimentais: potencial de acumulação -0,5 V, tempo de pré-concentração de 300 s, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador 30%.	83
Figura 40. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do pH do meio (a); e variação do sinal analítico anódico para o eletrodo EQM-MS4/QD (b). Condições experimentais: solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,5 V, tempo de pré-concentração de 300 s, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador 30%.	84
Figura 41. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do teor de modificante (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-MS4/QD (b). Condições experimentais: solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,5 V, tempo de pré-concentração de 300 s e velocidade de varredura 10 mV s^{-1}	86
Figura 42. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do tempo de pré-concentração (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-MS4/QD (b). As condições	

experimentais foram solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,5 V, velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ e teor de modificador de 10%.	87
Figura 43. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de Cu ²⁺ em função do potencial de pré-concentração (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-MS4/QD em função do potencial de pré-concentração (b) e da velocidade de varredura (c). As condições experimentais foram solução tampão BR (pH 7,0), tempo de pré-concentração de 300 s, velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ e teor de modificador de 10%.	88
Figura 44. Comparação dos voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de Cu ²⁺ antes e após o processo de otimização: (a) potencial de acumulação -0,5 V, 300 s e velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ ; (b) potencial de acumulação -0,4 V, 600 s e velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹	89
Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos em dois momentos distintos para o eletrodo EQM-MS4/QD em diferentes concentrações de íons Cu ²⁺ (a, b); curvas analíticas obtida a partir das correntes de picos anódicos (b, d). As condições experimentais: solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,4 V, 600 s e velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ e teor de modificador de 10%.	91
Figura 46. Comparação dos voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de Cu ²⁺ para o EPC, EQM-MS, EQM-MS/QD, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD. As condições experimentais foram solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,4 V, 600 s, velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ e teor de modificador de 10%.	93
Figura 47. Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos com EQM-MS4/QD no branco e em diferentes concentrações de Cu ²⁺ 5,0 x 10 ⁻⁸ – 1,1 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ (a,c). Condições experimentais: 1% cachaça em 99% tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação de -0,4 V para 600 s e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ . As curvas analíticas obtidas das correntes de pico anódico são ilustradas em detalhe (b,d).	95
Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial do EPC, EQM-HDL e EQM-HDL/QD na presença de 5,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ de CPX. Condições experimentais: 30% do teor de modificador, tampão BR (pH 7,0), 300 s, 20 mV s ⁻¹	97

Figura 49. Voltamogramas de pulso diferencial do EQM-HDL/QD na presença de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em tampão BR e fosfato. Condições experimentais: 30% do teor de modificador, pH 7,0, 300 s, 20 mV s^{-1}	98
Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função do pH do meio para o eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: 30% do teor de modificador, tampão BR, 300 s, 20 mV s^{-1}	99
Figura 51. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função do teor de modificador do eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: tampão BR, pH 6,0, 300 s e 20 mV s^{-1}	100
Figura 52. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função do tempo de acumulação do eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: 20% do teor de modificador, tampão BR, pH 6,0 e 20 mV s^{-1}	101
Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função da velocidade de varredura do eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: 20% do teor de modificador, tampão BR, pH 6,0 e 300 s.	102
Figura 54. Curva analítica obtida das correntes de pico anódico para as soluções padrão CPX (a). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EQM-HDL/QD em soluções em branco e em diferentes concentrações de CPX $2,5 \times 10^{-8}$ a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (b).	103
Figura 55. Curva analítica obtida das correntes de pico anódico para as soluções da amostra comercial de CPX (a). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EQM-HDL/QD em soluções em branco e em diferentes concentrações de CPX $2,5 \times 10^{-8}$ a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (b).	106

Lista de Fluxogramas

Fluxograma 1. Principais etapas da síntese da sílica mesoporosa pela Rota 1.	42
Fluxograma 2. Etapas do processo de funcionalização da sílica mesoporosa.	43
Fluxograma 3. Principais etapas da síntese da sílica mesoporosa pela Rota 2.	44
Fluxograma 4. Etapas do processo de funcionalização das sílicas MS1 e MS4.	44
Fluxograma 5. Principais etapas de síntese dos materiais híbridos contendo os nanocristais de CdTe.	45

Lista de Tabelas

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.	40
Tabela 2. Parâmetros experimentais otimizados na detecção de Cu^{2+}	50
Tabela 3. Parâmetros experimentais otimizados na detecção de CPX.	50
Tabela 4. Propriedades texturais das sílicas mesoporosas.	54
Tabela 5. Propriedades texturais dos materiais híbridos.	56
Tabela 6. Propriedades texturais do HDL e HDL/QD	56
Tabela 7. Valores dos máximos de emissão dos híbridos a partir dos espectros de fotoluminescência.	68
Tabela 8. Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados utilizados na determinação de Cu^{2+}	92
Tabela 9. Variação da corrente de pico anódica para o EQM-MS4/QD quando avaliado na presença de interferentes.	94
Tabela 10. Comparação da determinação de cobre em cachaça (A e B) por voltametria de pulso diferencial (VPD) e por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS).	96
Tabela 11. Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados utilizados na determinação de CPX.	104
Tabela 12. Variação da corrente de pico para o EQM-HDL/QD quando avaliado na presença de interferentes.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a_0 – raio de Bohr do éxciton

APTS – (3-aminopropil)trimetiloxisilano

BET – *Brunauer–Emmett–Teller*

BJH – *Barrett–Joyner–Halenda*

BR – *Britton–Robinson*

CLOA – Combinação Linear de Orbitais Atômicos

CPX – Ciprofloxacina

CTA – Cetiltrimetilamônio

DRX – Difração de Raios-X

E_c – Energia de interação coulômbica

EDS – Espectroscopia de Raios-x por Dispersão em Energia

E_g – *band gap* de energia

EPC – Eletrodo de Pasta de Carbono

EQM – Eletrodo Quimicamente Modificado

ERET – *Electrochemiluminescence resonance energy transfer*

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica de Chama

FTIR – *Fourier Transform Infrared*

hkl – Plano cristalográfico com Índice de Miller

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

IV – Infravermelho

HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares

HMS – *Hexagonal Mesoporous Silica*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MCM-41 – *Mobil Composition Matter of number 41*

MET – Microscopia Eletrônica De Transmissão

MMT – Montmorilonita

MPA – 3-mercaptopropiônico

MS – Sílica Mesoporosa

QDs – *Quantum dots*

r_B – diâmetro excitônico de Bohr

SBA-15 – *Santa Barbara of number 15*

Φ – rendimento quântico

TEOS – Tetraetilortossilicato

TGA – ácido tioglicólico

UV-Vis - Ultravioleta-visível

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	NANOMATERIAIS	2
1.1.1	<i>Síntese de Nanomateriais</i>	<i>4</i>
1.2	MATRIZES NANOMÉTRICAS MESOPOROSAS.....	8
1.2.1	<i>Matrizes mesoporosas do tipo HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)</i> <i>10</i>	
1.2.2	<i>Síntese de nanomateriais mesoporosos com ácido cítrico.....</i>	<i>11</i>
1.3	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	13
1.4	NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES.....	15
1.4.1	<i>Síntese e aplicação de pontos quânticos</i>	<i>24</i>
1.5	SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS EM MATRIZES INORGÂNICAS E USO DESSES MATERIAIS COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS	30
1.6	DETERMINAÇÃO DE COBRE EM CACHAÇA.....	35
1.7	DETERMINAÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CPX)	36
2	OBJETIVOS.....	39
2.1	OBJETIVO GERAL	39
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MATERIAIS	40
3.2	SÍNTESE DAS MATRIZES INORGÂNICAS	41
3.2.1	<i>Rota 1</i>	<i>41</i>
3.2.2	<i>Funcionalização da sílica mesoporosa.....</i>	<i>42</i>
3.2.3	<i>Rota 2</i>	<i>43</i>
3.2.4	<i>Funcionalização das sílicas mesoporosas</i>	<i>44</i>
3.2.5	<i>Hidróxido Duplo Lamelar.....</i>	<i>44</i>
3.3	PREPARAÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CdTe NAS MATRIZES INORGÂNICAS ..	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	46
3.4.1	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.....</i>	<i>46</i>
3.4.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....</i>	<i>46</i>
3.4.3	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	<i>47</i>
3.4.4	<i>Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL).....</i>	<i>47</i>

3.4.5	<i>Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</i>	47
3.4.6	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	47
3.5	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	47
3.5.1	<i>Preparo dos eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados</i>	48
3.5.2	<i>Preparo das soluções</i>	48
3.5.3	<i>Procedimentos analíticos</i>	49
3.5.3.1	Detecção eletroquímica de Cobre	49
3.5.3.2	Detecção eletroquímica de ciproloxacina	50
3.5.3.3	Análise de amostras reais	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ A 77 K	52
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	57
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	62
4.4	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO FLUORESCENTE E ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA E VÍSEL (UV-VIS).....	67
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	71
5	CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA	76
5.1	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE TRABALHO EM SOLUÇÃO DE FERRI-FERRO.	76
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DE TRABALHO	79
5.3	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS FRENTE À DETECÇÃO DE Cu ²⁺	82
5.3.1	<i>Influência do pH</i>	84
5.3.2	<i>Variação do teor de modificador</i>	85
5.3.3	<i>Influência da velocidade de varredura, tempo e potencial de pré-concentração.</i>	86
5.3.4	<i>Curva Analítica</i>	90
5.3.5	<i>Estudo de Interferentes e detecção de Cu²⁺ em cachaça com o eletrodo de pasta de carbono modificado com MS4/QD</i>	93
5.4	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS FRENTE À DETECÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CPX)	96
5.4.1	<i>Influência do eletrólito de suporte</i>	97

5.4.2	<i>Influência do pH.....</i>	98
5.4.3	<i>Variação do teor de modificador</i>	99
5.4.4	<i>Influência do tempo de acumulação e velocidade de varredura.....</i>	100
5.4.5	<i>Curva Analítica</i>	102
5.4.6	<i>Estudo de interferentes e aplicação em amostra comercial farmacêutica.....</i>	104
6	CONCLUSÃO	107
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	ARTIGOS PUBLICADOS	128

1 INTRODUÇÃO

Nanocristais semicondutores [1], também conhecidos como pontos quânticos (QDs), exibem suas dimensões na faixa nanométrica com alta relação área/volume e possibilidade de efeitos de tamanho quântico. Assim, as propriedades espectroscópicas, eletrônicas e catalíticas surgem a partir dessas características particulares e tornam os QDs atraentes em áreas científicas distintas [2,3]. Estudos sobre a síntese e caracterização de nanocristais semicondutores tipo CdTe são relevantes devido à necessidade de se atingir o pleno potencial de aplicação desses materiais, integrando ciência e tecnologia com eficiência, rentabilidade e compatibilidade ambiental [4,5].

Avanços nas estratégias sintéticas podem melhorar o controle do tamanho, da forma e da química da superfície dos QDs, permitindo também superar a tendência natural à agregação [6]. Trabalhos atuais relatados na literatura enfocam a síntese de nanocristais semicondutores *in situ* em matrizes inorgânicas, pois esses sólidos fornecem um ambiente de confinamento quântico, pontualmente pelo efeito quântico dependente do tamanho, melhorando a estabilidade em processos de coalescência [7], enquanto possibilitam a aplicação de nanocristais em dispositivos sólidos [8]. Além disso, a preparação de nanocristais suportados em matrizes sólidas podem aumentar a área de superfície exposta, que é onde os processos ocorrem.

Dentre as possíveis aplicações, o CdTe e outros semicondutores são materiais versáteis que podem ser úteis em células solares, lasers, diodos fotoelétricos, biossensores, marcadores de proteínas, entre outras aplicações [9,10]. Os nanocristais semicondutores também têm um comportamento eletroquímico relevante, mas as aplicações neste campo são atualmente limitadas pela baixa solubilidade da maioria dos nanocristais em meio aquoso, bem como pela falta de uma compreensão completa dos mecanismos redox [11,12]. Esforços para promover as possibilidades de aplicações eletroquímicas vem sendo constantemente estudados, uma vez que essas técnicas são econômicas, altamente sensíveis, fáceis de manusear, além da possibilidade de construção de sensores eletroquímicos adequados para realização de rápidas triagens [13,14]. Além disso, os eletrodos de pasta de carbono (EPC) [15] podem

ser modificados com espécies ativas, como QDs, tornando-os ainda mais atrativos, além da fotoestabilidade, da área de superfície e da biocompatibilidade desses materiais [13,16]. No caso específico do sensoriamento eletroquímico, as nanopartículas podem melhorar a transferência de elétrons [7], assim como as matrizes inorgânicas favorecem a transferência de massa, impactando positivamente na sensibilidade e na seletividade de detecção do analito [17,18].

Nesta perspectiva, este trabalho visou realizar estudos de aplicação eletroquímica de nanocristais semicondutores de CdTe crescidos *in situ* em matrizes inorgânicas de sílicas mesoporosas (MS) distintas e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) em meio aquoso. Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) com os materiais híbridos sintetizados foram destinados à detecção de Cu^{2+} em cachaça e de ciprofloxacina (CPX) em amostras comerciais.

1.1 Nanomateriais

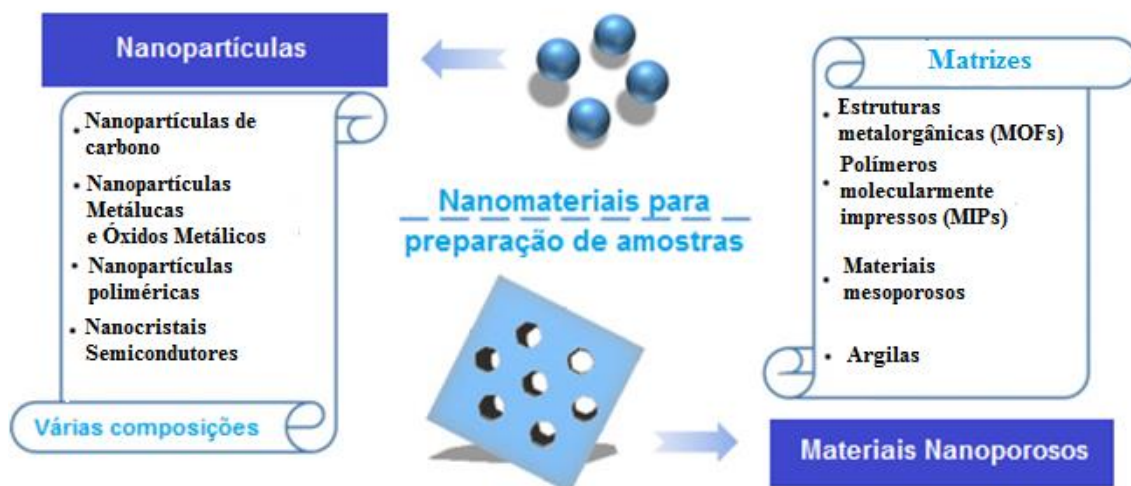
Nanomateriais são partículas de diâmetros que se encontram na faixa de 1 – 100 nanômetros e são considerados como espécies intermediárias entre átomos e sólido massivo (*bulk*) [19]. Estruturalmente são classificados como zero-dimensional (0-D), unidimensional (1-D), bidimensional (2-D) e tridimensional (3-D). Os primeiros têm todas as dimensões menores que 100 nm e são os blocos de construção mais simples que podem ser usados para formar outros materiais [20].

A particularidade fundamental desses materiais é possuir ao menos uma de suas dimensões na faixa de tamanho nanométrica. Quando possuem essa dimensão, abaixo do chamado tamanho crítico, esses materiais são capazes de alterar alguma de suas propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte ou catalíticas) [21]. Neste contexto, são essas alterações que os tornam materiais excepcionais em muitos aspectos nas mais diversas áreas científicas.

Somado a isso, o fato deles possuírem composições ajustáveis, várias morfologias e funcionalidades flexíveis acaba abrindo um grande número de

oportunidades no desenvolvimento de novos nanomateriais, com o preparo de amostras mais eficientes e versáteis (Figura 1) [22].

Figura 1. Tipos de materiais nanoporosos.



Fonte: Adaptado de Xu *et al.*, 2016 [22].

A obtenção de novos nanomateriais vislumbra justamente a possibilidade destes serem preparados através do controle do tamanho e da forma de partículas de materiais já conhecidos (átomos e *bulk*). Com isso, as mais variadas classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas características ajustadas sem que ocorra a alteração da composição química e do arranjo estrutural [23,24].

Neste aspecto, os desafios que norteiam as diversas metodologias de sínteses de nanopartículas estão relacionados ao fato delas possuírem uma elevada energia superficial e, com isso, serem termodinamicamente instáveis (ou metaestáveis) e terem a tendência natural de se agregarem e crescerem. Em vista disso, pesquisas vêm sendo realizadas para a otimização de parâmetros que permitam a manipulação desses materiais, durante ou após seus procedimentos de obtenção, de uma forma que eles não percam suas características essenciais [21,25,26].

1.1.1 Síntese de Nanomateriais

Para a síntese de nanomateriais e nanoestruturas, em geral, os seguintes aspectos devem ser considerados [25]:

- Dominar a alta energia superficial, resultado da elevada relação superfície/volume;
- Assegurar que todos os nanomateriais tenham distribuição de tamanhos uniformes, bem como morfologia, cristalinidade, composição química e microestrutura controladas, que resultam em propriedades físicas e químicas desejadas;
- Impedir que os nanomateriais e as nanoestruturas se desestabilizem/agreguem durante o tempo de síntese.

Na literatura são encontradas duas metodologias para a síntese de nanomateriais: *bottom-up* (montagem nanoestrutural a partir de átomos e moléculas) e *top-down* (miniaturização eletrônica). Essas abordagens desempenham funções de extrema relevância na nanotecnologia de diversos setores da pesquisa, como também da indústria moderna [27]. Existem vantagens e desvantagens em ambos os métodos. Para a maioria dos nanomateriais, independentemente das rotas de síntese, não há diferença nas propriedades finais, desde que a composição química e a microestrutura do material em questão sejam compatíveis. Evidentemente, diferentes abordagens de síntese e de processamento resultam freqüentemente em distinções apreciáveis na composição química, na cristalinidade e na microestrutura do material devido a razões cinéticas e, conseqüentemente, o material final exibirá propriedades físicas e químicas diferentes [25,27].

A dificuldade do procedimento *top-down* é a geração de defeitos na estrutura superficial. É sabido que as técnicas *top-down* convencionais, como a litografia, podem causar danos cristalográficos significativos ao processo, introduzindo defeitos adicionais no material. Independentemente das imperfeições e defeitos superficiais dessa abordagem, eles continuarão a

desempenhar um papel importante na síntese e na fabricação de nanoestruturas e de nanomateriais [28].

Já a abordagem *bottom-up* assegura uma melhor chance de obter nanoestruturas com menos defeitos, composição química mais homogênea e melhor ordenamento de curto e longo alcance. Isso ocorre porque esse método é direcionado principalmente pela redução da energia livre de Gibbs, de modo que as nanoestruturas e os nanomateriais produzidos estão em um estado mais próximo do equilíbrio termodinâmico [25,29].

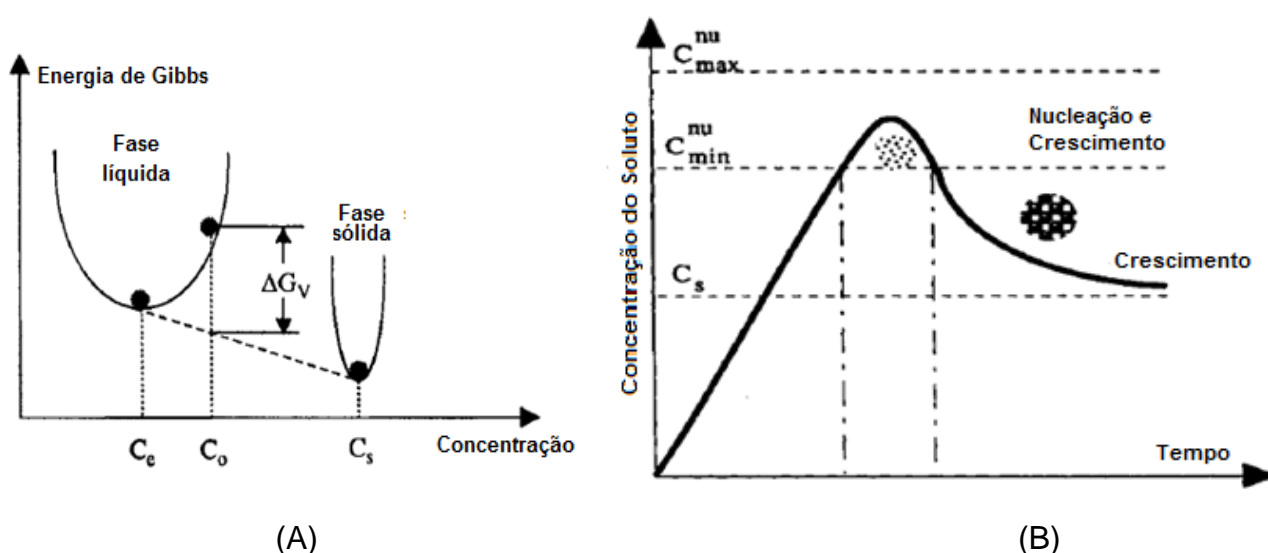
No processo *bottom-up* estão presentes diferentes sistemas coloidais que são classificados conforme a natureza das fases dispersa/dispersante envolvidas: sólido/líquido, líquido/líquido, líquido/sólido e líquido/gasoso. No que tange à síntese de nanopartículas inorgânicas, sistemas coloidais consistem em uma fase sólida, obtida por uma reação de precipitação, suspensa em uma fase contínua líquida, apresentando alto grau de dispersão das partículas e baixa taxa de aglomeração e sedimentação [30].

Os métodos de síntese dessa abordagem podem ser agrupados em: equilíbrio termodinâmico e equilíbrio cinético. O primeiro abrange as etapas de geração de supersaturação, nucleação e crescimento. Já a metodologia cinética se limita à quantidade de precursores disponíveis para o crescimento.

No equilíbrio termodinâmico, a força direcional tanto para as etapas de nucleação quanto para as de crescimento decorre da relação da energia de Gibbs com a etapa de supersaturação, chamada de barreira de energia. Quando o soluto excede a solubilidade ou a supersaturação em uma solução, existirá uma elevada energia livre de Gibbs. Logo, para a energia total do sistema ser reduzida, deve-se segregar o soluto na solução [31]. A Figura 2(A) mostra a redução da energia livre total de Gibbs de uma solução supersaturada formando uma fase sólida e mantendo uma concentração de equilíbrio na solução. Os núcleos que vão sendo formados serão estáveis quando seu raio possuir um determinado tamanho crítico (r^*); abaixo desse valor o núcleo se dissolverá e acima dele o núcleo continuará a crescer. Assim, a nucleação ocorrerá quando a concentração atingir a saturação mínima necessária para ultrapassar a barreira de energia crítica (Figura 2 B); e a taxa de nucleação aumentará muito

rapidamente à medida que a concentração se eleva. Subsequentemente, quando a concentração de soluto aumenta em função do tempo, nenhuma nucleação ocorrerá, mesmo acima da solubilidade de equilíbrio [32,33].

Figura 2. (A) Relação da energia livre de Gibbs com a supersaturação e a concentração de equilíbrio (C_0 : concentração de equilíbrio (saturada); C_e e C_s concentrações da fase líquida e da fase sólida em equilíbrio); (B) Processo de nucleação e crescimento (C_s : concentração do soluto; $C_{nu}^{máx}$: concentração de nucleação máxima; $C_{nu}^{mín}$: concentração de nucleação mínima).



Fonte: Adaptado de Kudera *et al.*, 2008 [32] e Zhang *et al.*, 2009 [33].

Para a obtenção de nanopartículas com distribuição uniforme de diâmetro e forma, inicialmente todos os núcleos deverão possuir o mesmo tamanho e o crescimento desses devem ocorrer em um menor período de tempo. Então, para atingir a formação de nanocristais de semicondutores nanodispersos, a literatura relata três caminhos que podem ser seguidos [34]:

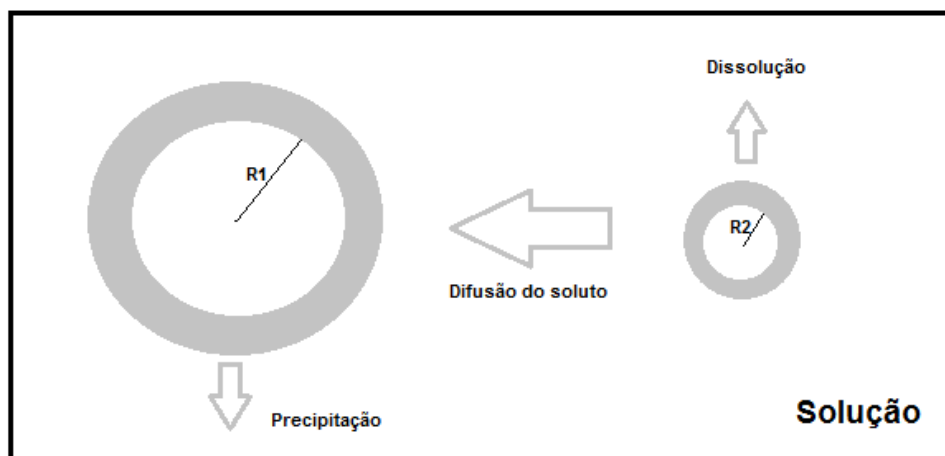
(i) a nucleação controlada pode ser alcançada por um aumento rápido nas concentrações de reagente após ser inserido no meio reacional, resultando em uma supersaturação abrupta;

(ii) o processo de amadurecimento (*ripening*) de Ostwald durante o envelhecimento com o aumento das temperaturas reduz a distribuição de tamanho;

(iii) e a precipitação seletiva de tamanho pode ser aplicada para melhorar ainda mais a uniformidade do tamanho.

O processo de *ripening* de Ostwald ocorre quando duas partículas (R1 e R2) com raios diferentes (considerando $R1 \gg R2$) são colocadas em um solvente, e neste meio cada partícula irá desenvolver um equilíbrio. A solubilidade da partícula menor será maior do que a da partícula maior e, portanto, haverá uma difusão líquida de soluto da proximidade da partícula pequena à proximidade da partícula grande. Para manter o equilíbrio, o soluto depositará na superfície da partícula grande, enquanto a partícula pequena deverá continuar a dissolver de modo a compensar a quantidade de soluto difundida. Como resultado, a partícula pequena diminuirá, enquanto a partícula grande aumentará. A Figura 3 descreve esse processo.

Figura 3. Evolução do processo de *ripening* de Ostwald.

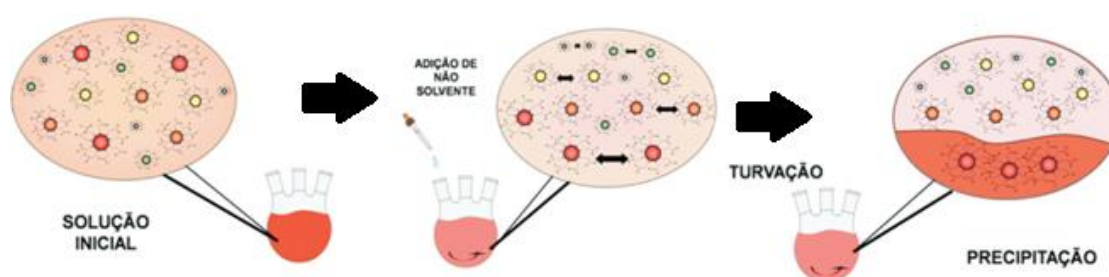


Fonte: Adaptado de Cao, 2004 [25].

Já a precipitação seletiva de tamanhos (Figura 4) é um método baseado na desestabilização do meio polidisperso para que as partículas de tamanhos maiores tendam a precipitar antes daquelas de tamanhos menores, permitindo,

assim, a separação das nanopartículas por faixas de tamanho. A desestabilização ocorre devido à adição gradual de um não solvente na dispersão do meio que contém os semicondutores nanocristalinos, reduzindo gradualmente suas camadas de solvatação, permitindo sua agregação seguida de precipitação. A subsequente adição gradual do não solvente no sobrenadante produz um novo precipitado com uma segunda fração de tamanhos, a qual deverá conter partículas menores que as do primeiro precipitado e também maiores do que aquelas que se mantiveram dispersas no sobrenadante [35].

Figura 4. Esquema ilustrativo de uma etapa da precipitação seletiva de tamanhos em dispersões contendo nanopartículas coloidais.



Fonte: Adaptado de Viol *et al.*, 2011 [35].

1.2 Matrizes Nanométricas Mesoporosas

De acordo com a definição da IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes, dependendo dos tamanhos dos poros (d): microporosos ($d < 2$ nm), mesoporosos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) e macroporosos ($d > 50 \text{ nm}$) [36].

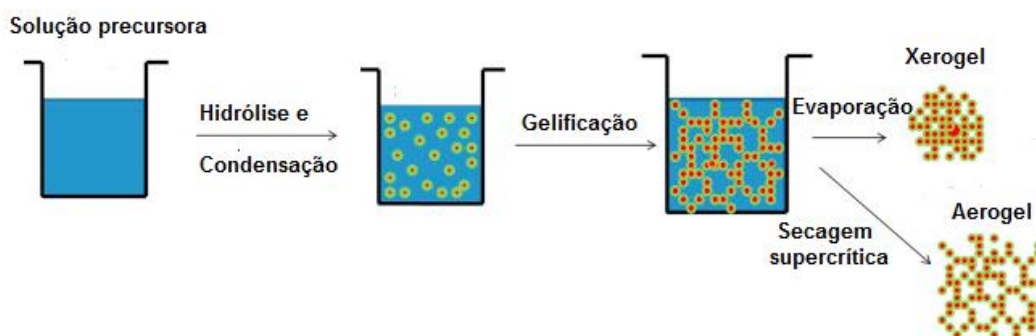
Os nanomateriais mesoporosos ordenados são sintetizados através da combinação de surfactantes auto-organizacionais utilizados como direcionadores estruturais, os quais definem o tamanho e o formato do poro, junto aos processos de condensação sol-gel que ocorrem em torno do *template* [25].

Durante o processo sol-gel, as moléculas precursoras sofrem reações de hidrólise e condensação, conduzindo à formação de *nanoclusters*. Esse processo pode ser dividido em uma série de etapas (Figura 5):

- a) Formação de sol (solução de alcóxido ou precursores de metal solvatado);
- b) Formação de gel (rede em ponte formada dentro da solução por policondensação ou poliesterificação);
- c) Formação de massa sólida (devido à policondensação contínua, a rede do gel se contrai e ocorre a maturação de *Ostwald* que pode alterar a fase do material);
- d) Remoção de moléculas de água ou solvente dos poros por secagem do gel. A secagem pode ser desempenhada a temperatura constante ou por variação da temperatura ambiente até as mais elevadas (inferior à temperatura da solução) dependendo da estrutura desejada do material a formar. Se o solvente for retirado por evaporação térmica, o produto resultante é denominado xerogel. A remoção de moléculas de solvente em condições supercríticas leva à formação de aerogel [25, 37].

O tamanho do poro, a distribuição e a interconectividade são afetados por diferentes parâmetros de processamento, como o tipo e a quantidade de solvente, a temperatura e a disposição de íons ou moléculas de modelos. Por si, estes géis porosos formam uma classe muito interessante de nanomateriais [37, 38].

Figura 5. Etapas do processo sol-gel.



Fonte: Adaptada de Chand *et al.*, 2017 [37].

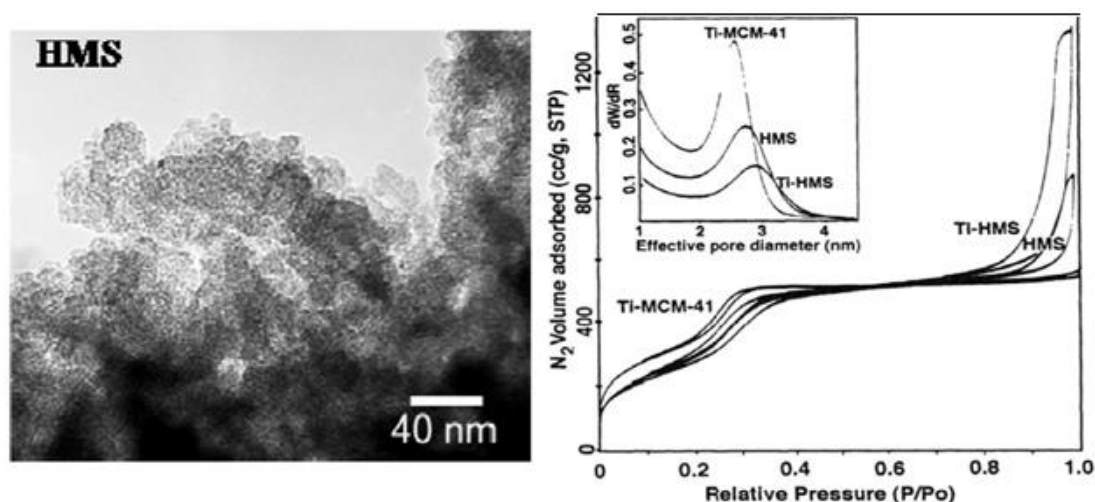
1.2.1 Matrizes mesoporosas do tipo HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*)

A primeira amostra de uma sílica HMS foi preparada a temperatura ambiente na presença de uma mistura molar de 13,5:1 de dodecilamina e o íon dodecilamônio como co-surfactantes direcionadores estruturais [39]. O produto formado sob estas condições de reação exibiu apenas um pico cristalográfico no DRX, o que impossibilitou a atribuição a uma estrutura com organização a longa distância. Estudos de difração de elétrons de área mostraram que a maior parte da amostra era altamente desordenada e sem a presença de uma estrutura de longo alcance regular.

Estudos subsequentes revelaram que sílicas equivalentes a HMS poderiam ser preparadas omitindo-se o íon ônio da mistura reacional e usando somente a amina neutra (S^0) como o agente direcionador [39]. Essa rota forneceu sílicas com propriedades de adsorção de N_2 , tamanhos de poros e padrões de difração de raios X virtualmente idênticos aos produtos originais HMS formados utilizando uma mistura de surfactantes S^0 e S^+ . O padrão de canais em buraco de minhoca (“*wormhole*”) mostrado na Figura 6 é formado quase que exclusivamente [40], mesmo quando até 15% da amina é protonada. O íon ônio pode ser introduzido adicionando-se um ácido protônico. De forma alternativa, a introdução de certos centros ácidos de Lewis, como na substituição de alguns sítios Si^{4+} por Al^{3+} , Fe^{3+} ou B^{3+} de forma a balancear a rede, resultará na formação de pouco surfactante de amina protonada durante o processo de acoplamento.

Contudo, essa pequena participação eletrostática do surfactante é estruturalmente desordenada e não altera o padrão de “buraco de minhoca” dos canais. A Figura 6 apresenta uma micrografia MET de uma amostra de HMS com seus canais típicos e também os padrões de fisissorção de N_2 para as amostras de HMS, Ti-HMS e Ti-MCM-41 estudadas por Pinnavaia [41].

Figura 6. Micrografia MET e isoterma de adsorção e dessorção de N₂.



Fonte: Adaptado de Pinnavaia e Zhang, 1998 [41].

1.2.2 Síntese de nanomateriais mesoporosos com ácido cítrico

Verificou-se que alguns tipos de aditivos orgânicos, tais como D-glucose, D-maltose e ácido esteárico, têm a capacidade de formar materiais de sílica mesoporosa [39] e titânia [40] com áreas superficiais específicas elevadas e distribuições de tamanho de poro estreitas. Como um aditivo orgânico, o ácido cítrico mostrou habilidades especiais para a criação de materiais amorfos de sílica mesoporosa no processo sol-gel [42,43]. Neste caso, o ácido cítrico (AC) e a sílica são misturados em escala nanométrica no compósito sem ligação química específica e a rede de sílica porosa é formada durante o aquecimento do gel reacional [43].

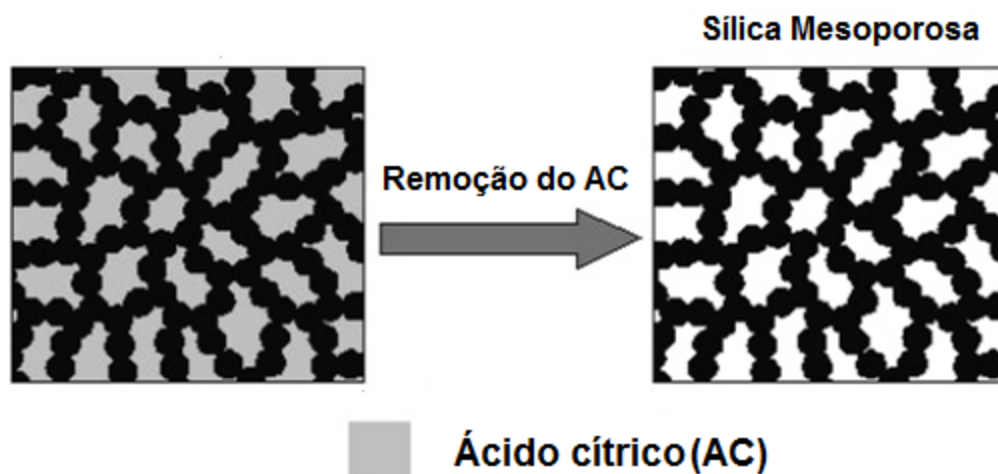
Alguns grupos de pesquisa têm relatado a síntese de materiais mesoporosos à base de sílica usando ácido cítrico como direcionador [44-47]. Wang e colaboradores [46] apresentaram uma rota simples para a síntese de materiais mesoporosos de sílica por um processo sol-gel, usando TEOS como precursor. O ácido cítrico foi utilizado como agente direcionador de formação de poros e o catalisador ácido para a reação de TEOS. Materiais mesoporosos de sílica com elevada área superficial e tamanho de poro ajustável foram preparados alterando a razão molar entre o ácido cítrico e TEOS na solução

inicial de reação, e, assim, as sílicas mesoporosas preparadas apresentaram grandes quantidades de grupos silanóis nos mesoporos. Neste trabalho observou-se que o ácido cítrico pode ser completamente reaproveitado após a extração com água e subsequente secagem e o processo sintético é seguro e sem poluição ambiental.

Segundo Takahashi *et al.*, 2000 [48], o gel de sílica preparado na presença de ácido cítrico consiste em uma rede polimérica similar à que é formada sob condições ácidas normais. Devido à elevada solubilidade do ácido, o gel aumenta seu volume em uma solução contendo o ácido cítrico em alta concentração. Durante o procedimento de secagem, a cristalização do ácido cítrico dificilmente ocorre, devido à habilidade deste de adquirir diversas conformações em um espaço restrito rodeado pela rede de sílica. Sugere-se que a interação entre o ácido cítrico e a rede de sílica ocorra por ligação de hidrogênio com o silanol através do grupo hidroxila do ácido cítrico. Desse modo, a ligação de hidrogênio não é tão forte a ponto de se conseguir evitar a condensação do silanol, visto que a condensação do silanol no compósito ácido cítrico-sílica ocorre a 200°C [48,49].

O mecanismo de formação de poros se assemelha ao de secagem supercrítica. A estrutura volumosa do gel de sílica pode ser seca sem retração devido a inexistência de tensão superficial durante a secagem e, com isso, a rede de sílica ganha rigidez pela condensação sob condições supercríticas. No sistema ácido cítrico – sílica, a estrutura volumosa do gel de sílica úmido pode ser mantida no compósito quando seco; o ácido cítrico preenchendo o espaço inibe a contração da rede de gel, ao mesmo tempo em que não inibem a condensação do silanol. Assim, uma estrutura altamente porosa é obtida por incorporação de ácido cítrico [49]. A Figura 7 ilustra como ocorre a formação de sílicas mesoporosas com uso do ácido cítrico.

Figura 7. Ilustração da formação de mesoporosidade com uso de ácido cítrico.



Fonte: Lee *et al.*, 2007 [50].

Em geral, para que determinados compostos orgânicos possuam capacidade de geração de porosidade de redes de sílica, eles devem ter as seguintes características: elevada solubilidade em solvente (água ou álcool); baixa cristalização durante processos de secagem; inexistência de grupos funcionais que venham a possuir forte interação com a rede de sílica; e elevada vaporização ou temperatura de decomposição.

O uso de sílicas contendo mesoporos como matrizes ou suportes para o crescimento de nanocristais semicondutores vem ganhando cada vez mais notoriedade, pois os poros desses materiais fornecem um ambiente propício de confinamento quântico, distribuindo-os em faixas mais estreitas de tamanho e melhorando a estabilidade frente aos processos de coalescência [51].

1.3 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como hidrotalcitas ou argilas aniônicas, são nanomateriais bidimensionais e exibem propriedades físicas e químicas próximas às das argilas minerais [52]. Possuem

elevada área superficial, capacidade de troca iônica, estabilidade mecânica e térmica, propriedades coloidais e morfológicas.

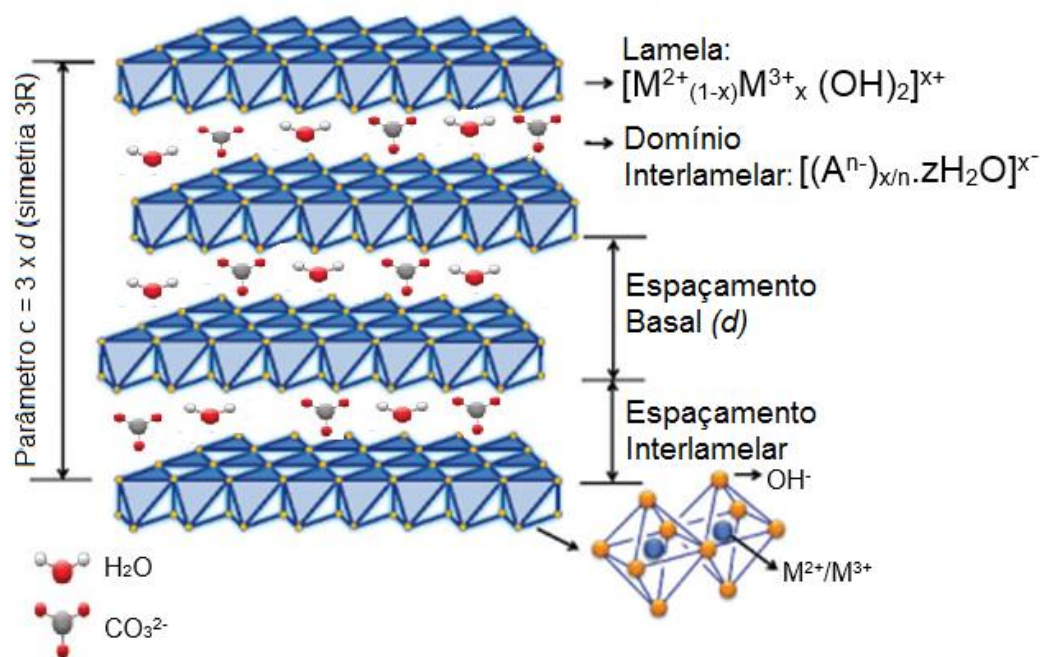
As hidrotalcitas ocorrem naturalmente, mas também podem ser sintetizadas. Vários métodos são relatados na literatura para a síntese desses materiais, incluindo o método sol-gel, através da hidrólise da ureia, síntese hidrotérmica e coprecipitação. Independente do método escolhido, alguns fatores devem ser levados em consideração para a obtenção do sólido de interesse: grau de substituição dos cátions M^{2+} por M^{3+} , características dos ânions da região interlamelar, pH da síntese durante e após a formação do gel reacional e temperatura [53].

A estrutura é semelhante à brucita ($Mg(OH)_2$) com os Mg^{2+} localizando-se no centro do octaedros e OH^- nos vértices. Os octaedros são conectados pelas bordas, formando lamelas intermináveis que são mantidas juntas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

Nessas estruturas, quando os cátions divalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, as lamelas apresentam cargas residuais positivas que são compensadas com os ânions e moléculas de água, presentes na região intermediária, que geram estabilidade através de interações eletrostáticas (Figura 8). Esses materiais são representados pela fórmula $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$, em que M representa os íons metálicos e A^{n-} o ânion interlamelar [54,55].

A propriedade de intercalação desses materiais propicia o seu uso na fabricação de sensores ópticos e eletroquímicos, biológicos e catalíticos, sendo relatados, nos últimos anos, como importantes matrizes/substratos para o crescimento de nanocristais semicondutores, precisamente por apresentarem grande área superficial, comportamento de intumescimento, estabilidade mecânica e térmica e biocompatibilidade [56].

Figura 8. Representação da estrutura da hidrotalcita.



Fonte: Adaptado de Cunha *et al.* 2010 [53].

1.4 Nanocristais semicondutores

Os nanocristais semicondutores ou pontos quânticos (*quantum dots* – QDs) são nanopartículas com dimensões típicas da faixa dos nanomateriais, que compreendem elementos de diferentes grupos da tabela periódica, tais como II-VI, III-V e IV-VI [57]. Com um foco crescente na pesquisa multidisciplinar, esses materiais atraem grande atenção de uma ampla gama de pesquisadores em diversas áreas da ciência [38,57]. Tal importância está relacionada especialmente as propriedades eletrônicas e ópticas, as quais estão associadas aos tamanhos, composições e estruturas superficiais desses tipos de nanomateriais [38,58].

As propriedades físicas e químicas dos semicondutores mudam acentuadamente na escala de tamanho nanométrico, dado que a proporção de átomos de superfície em relação ao volume aumenta com a diminuição do tamanho. A elevada energia livre de superfície desses materiais se manifesta em

transformações de estrutura do cristal e nas formas das partículas, bem como na significativa reatividade da superfície [59].

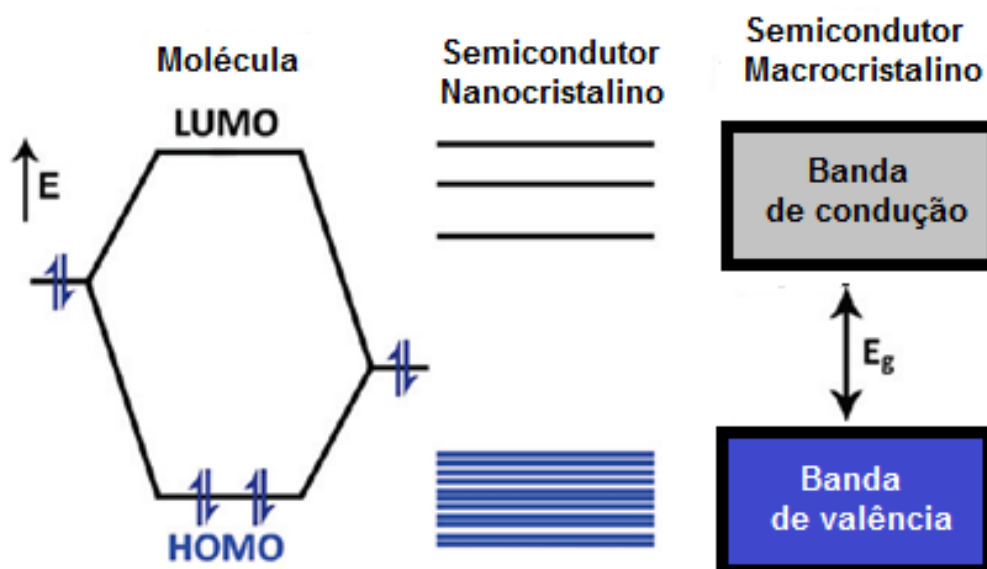
Em 1983, Louis Brus e Alexander Efros observaram, através de medições de potenciais redox, que as propriedades ópticas e eletrônicas de materiais semicondutores, a partir de certas dimensões de partícula, eram dependentes do seu tamanho médio [57,60].

As transformações ocorridas nas propriedades desses materiais se devem ao tipo de movimento permitido que os elétrons executam, o que é determinado pelo espaço no qual eles estão confinados [61]. Isto é, materiais nanométricos contêm os chamados portadores de cargas conhecidas também como par elétron-buraco, em um estado de forte confinamento quântico nas três dimensões do espaço. Então, uma vez ligado em um átomo, o movimento do elétron se torna altamente confinado e quantizado, e quanto menor o espaço no qual esse movimento ocorre, mais forte o confinamento. Desse modo, os elétrons em nanomateriais permeiam lacunas (*gap*) entre pequenas moléculas e semicondutores macrocristalinos, exibindo assim transições eletrônicas discretas similares a átomos e moléculas isoladas, bem como permitindo a exploração das propriedades úteis de materiais cristalinos [28, 62].

Na Figura 9 observa-se que os nanocristais semicondutores são caracterizados por um *band gap* de energia (E_g), que é a energia mínima necessária para excitar um elétron de valência da banda do estado fundamental de energia para a banda de condução vazia, dependente da composição. Com a absorção de um fóton de energia maior do que E_g , forma-se um par elétron-buraco (éxciton) na rede cristalina. O éxciton tem um tamanho finito dentro do cristal definido pelo diâmetro excitônico de Bohr (r_B), o qual pode variar desde 1 nm até mais do que 100 nm, dependendo do material. Se o tamanho de um nanocristal semicondutor for menor do que o tamanho do éxciton, os portadores de carga se tornarão espacialmente confinados, o que aumentará a sua energia. Portanto, o tamanho do éxciton delineiam a transição entre o regime das propriedades do semicondutor macrocristalino e o regime de confinamento quântico, em que as propriedades ópticas e eletrônicas são dependentes dos tamanhos dos nanocristais. Nanocristais com dimensões menores do que r_B

demonstram absorção dependente do tamanho e espectros de fluorescência com transições eletrônicas discretas [28,62-64].

Figura 9. Estados eletrônicos de energia de um nanocristal semiconductor na transição de moléculas discretas e semicondutores macrocristalinos.



Fonte: Adaptado de Smith, Nie, 2010 [62].

Dentre as propriedades ópticas, a mais relevante frente às aplicações tecnológicas é a forte intensidade de luminescência, que permite a aplicação desses materiais semicondutores em sensores fluorescentes, fotocatalise, células solares e marcadores fluorescentes [65,66]. Essa relevância está relacionada ao coeficiente de extinção e rendimento quântico (Φ), máximos de emissão contínuos, por causa dos efeitos quânticos relacionados aos tamanhos, tempo de vida de fluorescência e estabilidade em ambientes relativamente adversos [65-68].

Amelia *et al.*, (2012) [69], discutiram as propriedades eletroquímicas dos pontos quânticos CdSe e CdTe. Os autores demonstraram que com o uso de técnicas eletroquímicas, como os métodos voltamétricos e espectroeletroquímicos, foi possível investigar determinados parâmetros a fim

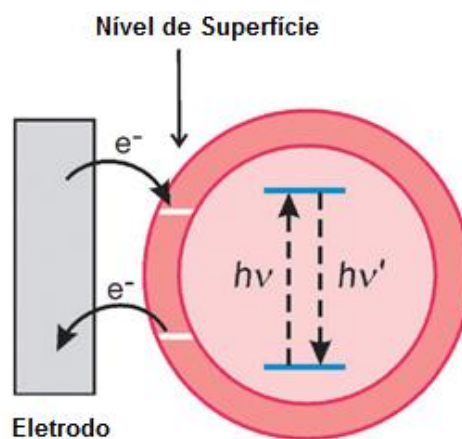
de se analisar a relação da energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*).

No contexto da caracterização de pontos quânticos, uma característica importante dos métodos eletroquímicos é que eles demonstraram as propriedades de superfície do material, enquanto que as medições espectroscópicas estão geralmente relacionadas com os processos que ocorrem no interior das nanopartículas (Figura 10). De tal modo, dados eletroquímicos podem ser relacionados com as espectroscópicas (Equação (1)), e fornecer informações sobre os *band gaps* dos materiais. O *gap* óptico (ΔE_{op}) pode ser medido a partir de dados espectroscópicos e está relacionado com o intervalo de banda eletroquímica pela Equação (1) [69]:

$$\Delta E_{op} = \Delta E_{el} - J_{e,h} \quad (1)$$

em que $J_{e,h}$ é a energia total interação de Coulomb do par elétron-buraco.

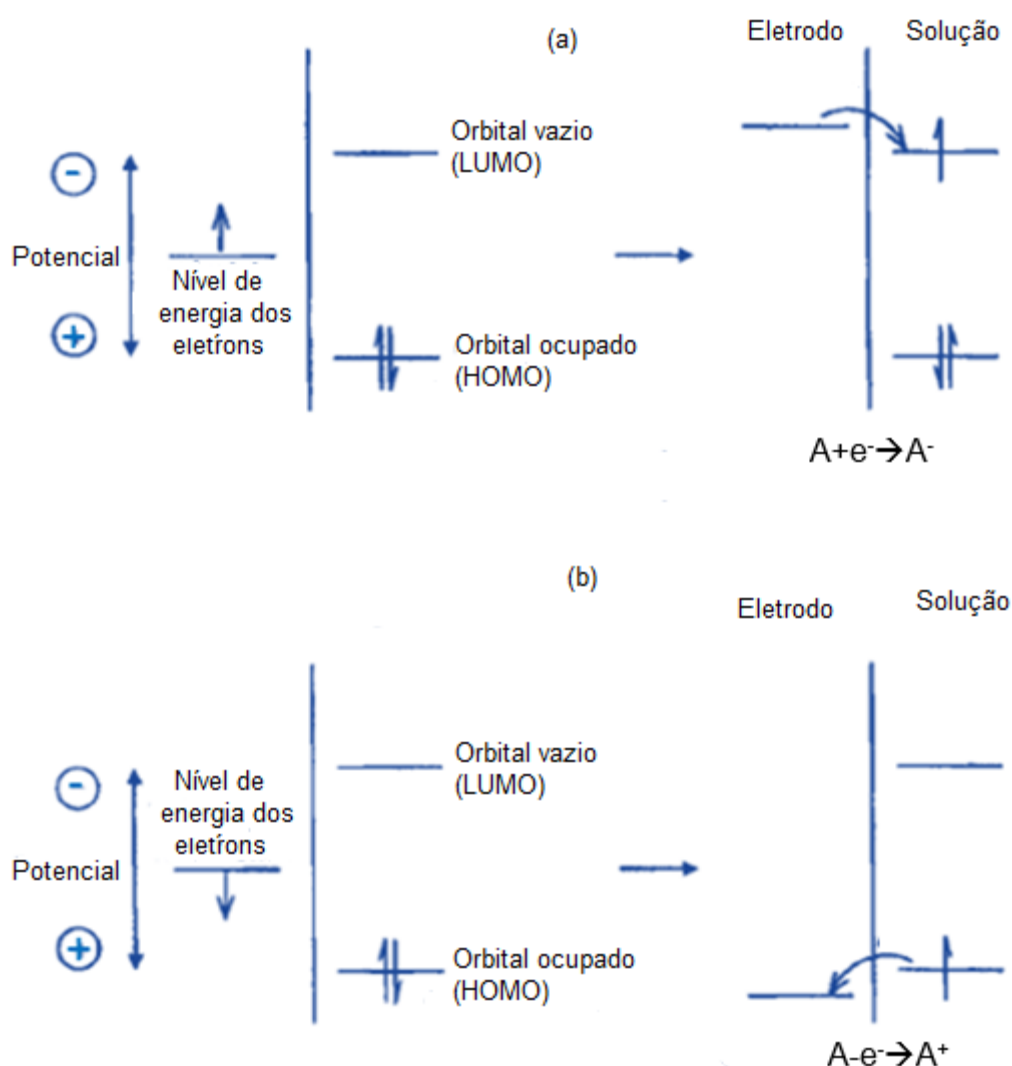
Figura 10. Representação esquemática da transição eletrônica de um nanocristal semiconductor na absorção e emissão de luz nos processos eletroquímicos.



Fonte: Adaptado de Amélia *et al.*, 2012 [69].

De forma geral, quando o eletrodo de trabalho composto de nanocristais semicondutores é inserido em uma cela eletroquímica, a qual contém um eletrólito de suporte, gera-se uma carga na superfície do eletrodo quando um potencial eletroquímico é aplicado. Na *interface* entre o eletrodo e a solução eletrolítica pode ocorrer uma reação de oxidação ou redução, acompanhada de transferência de carga até o equilíbrio ser alcançado (Figura 11).

Figura 11. Representação dos processos de redução (a) e oxidação (b) de uma espécie hipotética A.



Fonte: Adaptado de Bard e Faulkner, 1980 [70].

Quando o potencial do eletrodo é mais negativo (maior) do que o nível de energia do orbital molecular vazio na solução de eletrólito, os elétrons serão

transferidos do eletrodo para a solução, acompanhados de dissolução ou redução de eletrodo como mostrado na Figura 11 (a). Se o potencial do eletrodo for mais positivo (menor) que o nível de energia do orbital molecular ocupado, os elétrons passarão da solução de eletrólito para o eletrodo e a deposição ou oxidação de íons eletrólitos no eletrodo procederá simultaneamente como ilustrada na Figura 11 (b) [70].

A reação eletroquímica ocorre em um eletrodo (ânodo ou cátodo) e é determinada pelos potenciais do eletrodo relativos aos materiais presentes no sistema. Os metais nobres (como Pt) são freqüentemente usados como um eletrodo inerte em células eletrolíticas. Um processo eletrolítico típico é composto de uma série de etapas [69, 70]:

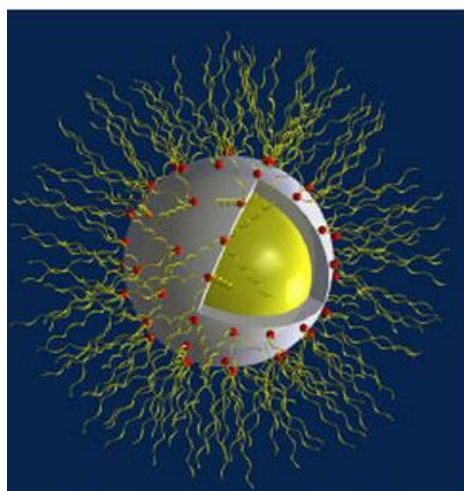
- (1) Transporte de massa através da solução de um eletrodo para outro;
- (2) Reações químicas nas interfaces entre eletrodos-solução;
- (3) Transferência de elétrons nas superfícies dos eletrodos e através do circuito externo;
- (4) Outras reações superficiais tais como adsorção, dessorção ou recristalização.

Considera-se que as nanopartículas de semicondutores são instáveis no meio eletroquímico devido aos defeitos de superfícies causados pelos átomos com valência incompleta ou falhas atômicas, os quais acabam originando estados de energia ("armadilhas") que capturam os transportadores de carga, reduzindo a probabilidade de recombinação excitônica e aumentando a possibilidade de ocorrerem eventos não radiativos, propiciando a aglomeração ou a rápida coalescência [71].

Em razão disso, o uso de agentes estabilizantes se faz necessário para fornecer a passivação química, e também para melhorar o estado de superfície, a qual tem uma influência significativa nas propriedades ópticas e eletrônicas de nanopartículas [72,73]. As características eletrônicas e ópticas de nanocristais semicondutores também podem ser substancialmente afetadas pelo tipo de passivação da superfície.

Em geral, a anatomia de um ponto quântico é mostrada como na Figura 12. Esse tipo de nanopartícula é composto por um núcleo do material semiconductor opticamente ativo, revestido por uma camada de um semiconductor de *band gap* superior e por moléculas surfactantes coordenados à superfície da nanopartículas [57].

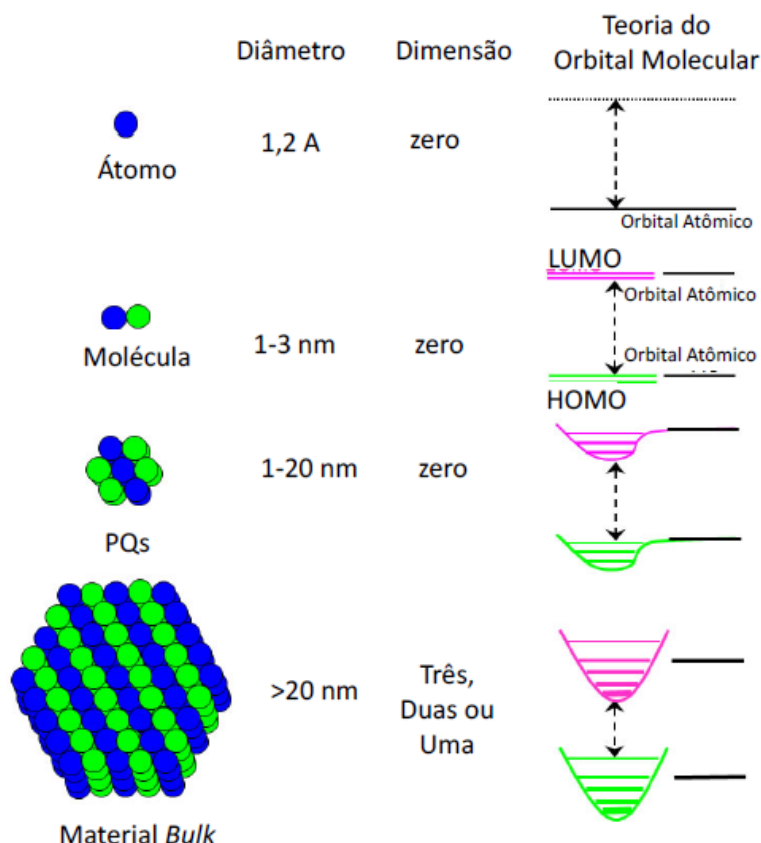
Figura 12. Anatomia de um ponto quântico.



Fonte: Martins, Trindade, 2012 [57].

Como foi visto na seção 1.1.1, as sínteses desses materiais podem ser realizadas pelo método *top-down* e *bottom-up*. Nesse cenário, também é explicado o processo de confinamento quântico. Na abordagem *bottom-up*, os pontos quânticos são analisados como uma molécula ou *cluster*. Assim, o efeito de confinamento quântico é baseado no método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA), em que a função de onda global de um QDs é construída a partir dos orbitais atômicos (OA) individuais. A combinação destes origina os orbitais moleculares (OM) ligantes e antiligantes de menores e maiores energias, respectivamente, quando comparado com a energia dos orbitais atômicos. Os orbitais moleculares são ocupados por elétrons de tal maneira que a energia potencial da molécula seja minimizada [74]. O orbital molecular ocupado de energia maior e o vazio de energia mais baixa serão o HOMO e o LUMO (Figura 13).

Figura 13. Comportamento dos orbitais moleculares para uma molécula, um semiconductor nanocristalino e um *bulk*.



Fonte: Adaptado de Bera *et al.*, 2010 [75].

Assim sendo, considerando o aumento da molécula formada (agrupamento de nanopartículas), o número de OAs que se combinam para formar os orbitais moleculares aumenta, conduzindo ao aumento de níveis de energia e, conseqüentemente, diminuindo o *gap* HOMO-LUMO. Cada OM tem um valor energético bem definido, mas OM com valores de energia intermediários são mais comuns do que aqueles com energias próximas aos valores mínimos ou máximos. Isto significa que a densidade de estados OM é máxima em valores de energia intermediária, diminuindo a um mínimo em ambos os extremos de energia (isto é, mais alto e mais baixo). Para um número suficientemente grande de átomos de combinação (isto é, quando o limite de massa é atingido), os níveis de energia se tornam tão numerosos e tão próximos que um *quasi-continuum* (isto é, uma banda de energia) é formado, análogo às

bandas de condução e de valência descrito acima. O nível HOMO é o topo da banda de valência, enquanto o LUMO é o fundo da banda de condução [74, 76].

Portanto, sua estrutura eletrônica será caracterizada por bandas de energia com uma grande densidade de níveis em valores de energia intermediária e níveis discretos de energia perto das bordas da banda, onde a densidade de estados OM é pequena. Além disso, o *gap* de energia HOMO-LUMO será maior do que para sólido macrocristalino e dependente do tamanho, aumentando com o tamanho decrescente do nanocristal. Isso explica os efeitos de confinamento quântico discutidos na seção anterior de um ponto de vista molecular.

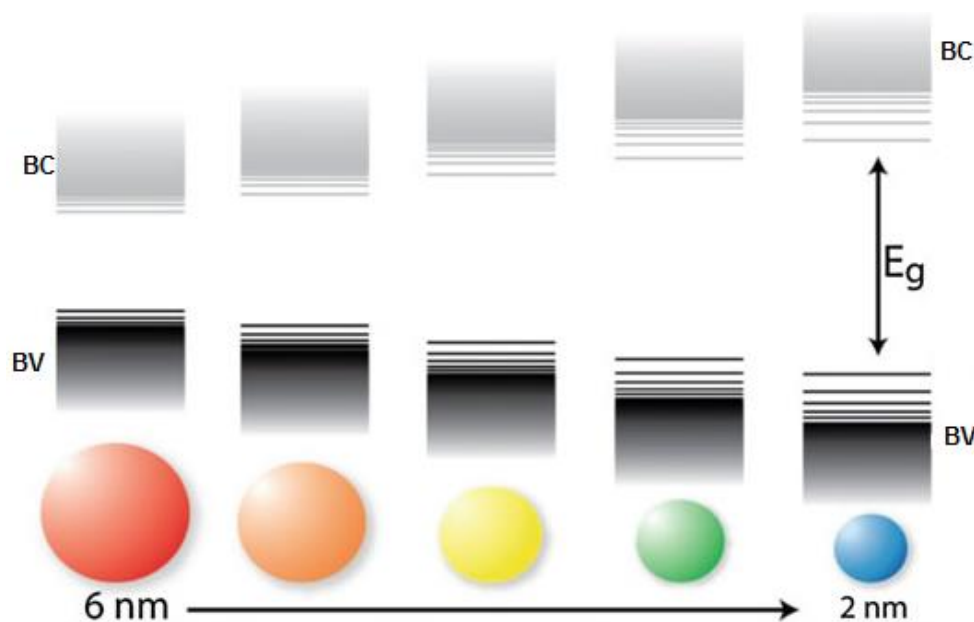
Vale salientar que, justamente para explicar os efeitos do confinamento desses portadores de carga, foram definidos os regimes de confinamento forte e fraco [77]. Ambos os regimes se diferenciam na relação entre o diâmetro do nanocristal (r) e o raio de Bohr do éxciton (a_0), junto à energia de interação coulômbica (E_c). No regime de confinamento forte, no qual $r \ll a_0$, os níveis de energia de elétrons e buracos são tratados independentemente, implicando a suposição de que a interação de Coulomb entre elétron e buraco não é mais suficientemente forte para formar um éxciton ligado. Neste regime, tanto o potencial de confinamento quanto as energias cinéticas dos portadores de cargas tornam-se maiores do que a interação de Coulomb.

Se o $r \gg a_0$, predominará o regime de confinamento fraco e o aumento na energia do éxciton será devido à quantização do movimento do seu centro de massa e será descrito como uma partícula em um potencial esférico, resultando em deslocamentos de níveis de energia muito menores que os encontrados no regime de confinamento forte (Figura 14).

É interessante notar que o raio de Bohr de éxciton fornece uma escala de comprimento muito conveniente para avaliar o impacto do confinamento quântico sobre as propriedades dos nanocristais semicondutores. Conforme discutido acima, o confinamento começa a afetar a função de onda do éxciton à medida que o tamanho do nanocristal se aproxima do raio de Bohr do éxciton. Isto significa que o aparecimento de efeitos de confinamento quântico ocorrerá em diferentes dimensões de nanocristais para diferentes semicondutores, uma vez

que o raio de Bohr de éxciton varia amplamente nos materiais semicondutores [74,77,78].

Figura 14. Relação entre os níveis de energia e o tamanho dos nanocristais semicondutores.



Fonte: Adaptado de Donega, 2011 [78].

1.4.1 Síntese e aplicação de pontos quânticos

Os primeiros métodos de preparação de soluções coloidais de pontos quânticos não permitiam a obtenção destes com elevada qualidade e em quantidades razoáveis, no que diz respeito a sua cristalinidade e distribuição estreita de tamanhos [79,80]. Assim, com a finalidade de formar nanocristais com distribuição estreita de tamanhos de partículas, controle da forma e homogeneidade estrutural, faz-se necessário o rigor no controle experimental de diversos parâmetros, como tipo e concentração de reagente, temperatura e tempo de reação, pH, dentre outros.

As sínteses coloidais de semicondutores nanocristalinos podem ser distribuídas em quatro vertentes [60]:

1. Síntese Organometálica: método mais popular para a síntese de pontos quânticos;
2. Rota Aquosa: a reação em baixa temperatura;
3. Biossíntese;
4. Métodos hidrossolúveis.

Na rota aquosa o processo de síntese ocorre quando um sal de metal é dissolvido em água na presença de um tiol como o agente estabilizante/nivelador. Nesse tipo de síntese, um gás inerte passa pela solução inicial antes da fonte de calcogênio ser inserida e o sistema permanece por um período de refluxo na temperatura de ebulição da água.

Segundo Silva *et al.*, (2010) [28], os procedimentos de síntese em meio aquoso têm sido amplamente utilizados para produção de semicondutores nanocristalinos, pois esses métodos apresentam boa reprodutibilidade sintética, menor custo, baixa toxicidade e são capazes de formar produtos facilmente solubilizados em água e, portanto, biocompatíveis.

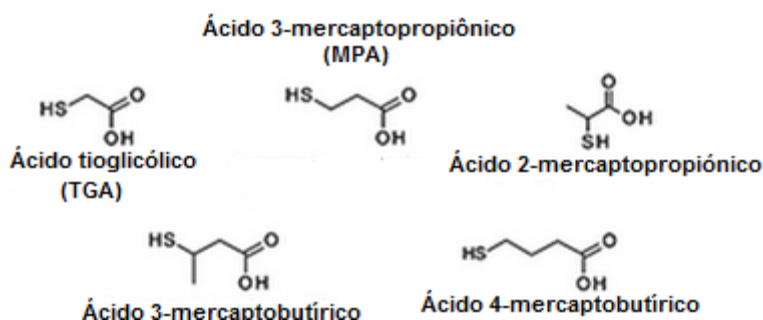
Pontos quânticos calcogenídicos consistem principalmente de pelo menos uma combinação de elementos de calcogênio (enxofre, selênio e telúrio). Estes materiais mostram a absorbância em uma faixa larga na escala UV-visível do espectro eletromagnético, bem como apresentam uma redução no tempo de transições radioativas de nanossegundos para picossegundos [37]. Dentre os nanocristais semicondutores, um dos exemplos mais bem-sucedido dos calcogenetos de cádmio é o CdTe devido às suas propriedades ópticas, em particular, a sua fotoluminescência forte na região do visível, e com um E_g de 1,45 eV [81].

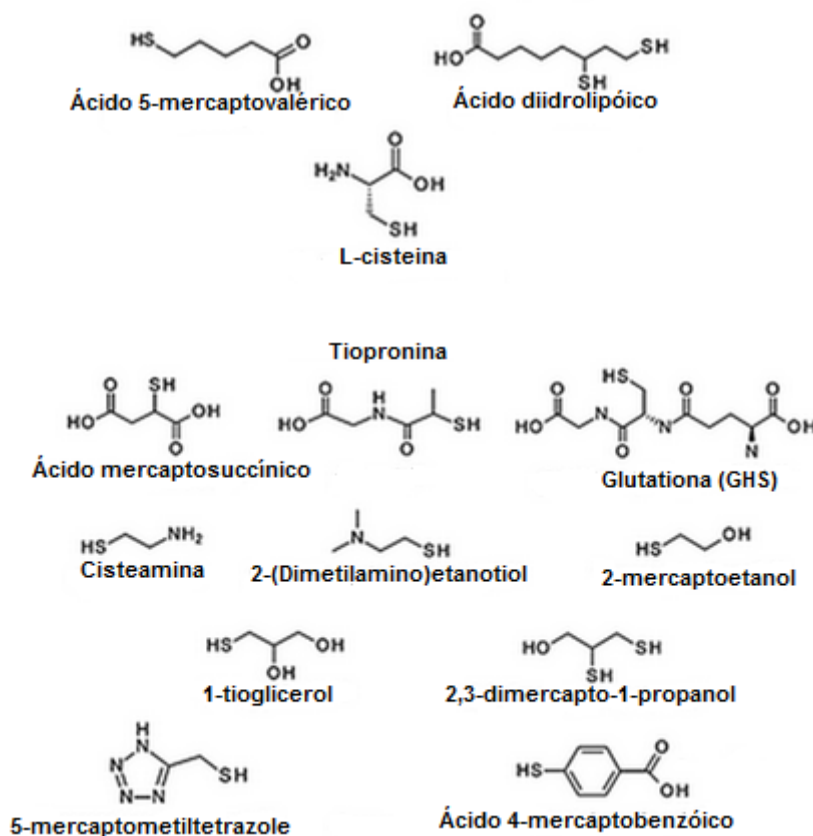
Com respeito à síntese de CdTe, vários métodos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, tais como a decomposição térmica, rota solvotérmica, via irradiação de microondas e o método sonoquímico [82]. Entretanto a busca pela simplificação e reprodutibilidade dos procedimentos experimentais e a redução na utilização de precursores com alta toxicidade são pontos que influenciam a escolha da rota em meio aquoso para a obtenção desses materiais [83].

A primeira síntese de CdTe em meio aquoso foi relatada em 1989 por Resch e colaboradores [84]. Otimizações de parâmetros para a formação de CdTe com distribuição estreita no tamanho de partículas levaram Rogach *et al.*, (1996) [85] a sintetizarem nanocristais estáveis com tamanhos que variam de 1,3 a 2,4 nm unicamente na presença de estabilizadores 2-mercaptoetanol e 1-tioglicerol, respectivamente. Essa síntese foi baseada na injeção do precursor calcogeneto em uma solução aquosa, contendo o precursor metálico, seguida por um período de refluxo na temperatura de ebulição do meio aquoso. Nesse sistema, grupos polifosfatos, tióis ou aminas de cadeias curtas são utilizados como ligantes, a fim de diminuir os defeitos de superfície dos nanocristais.

Uma variedade de estabilizadores do tipo tióis podem ser aplicados na síntese de CdTe (Figura 15). Os tióis controlam a cinética da síntese, passivam as ligações pendentes da superfície e proporcionam estabilidade, solubilidade e funcionalidade superficial das nanopartículas, possibilitando a manipulação desses materiais, sendo considerados um fator chave na formação e a aplicação bem-sucedida do material [86]. Os mais frequentemente utilizados para pontos quânticos de CdTe são os ácidos tioglicólico (TGA) e 3-mercaptopropiônico (MPA), os quais transferem carga de superfície negativa para as nanopartículas, permitindo a obtenção de colóides com melhora no rendimento quântico, bem como aumento da estabilidade e da luminescência decorrente da diminuição dos defeitos de superfície [82,87].

Figura 15. Agentes de nivelamento do tipo tiol.





Fonte: Adaptado de Lesnyak, Gaponik, Eychmüller, 2013 [86].

Através dos trabalhos iniciados com Peng e colaboradores [88] ficou estabelecido que os agentes de nivelamento apresentam um comportamento do tipo dissociados/associados (*on/off*) na superfície dos pontos quânticos. No modo *on* eles estão conectados à superfície dos pontos quânticos e bloqueiam o crescimento, enquanto no modo *off* se encontram desconectados da superfície dos pontos quânticos, permitindo o seu crescimento [89].

Em geral, as etapas na síntese de QDs devem ser:

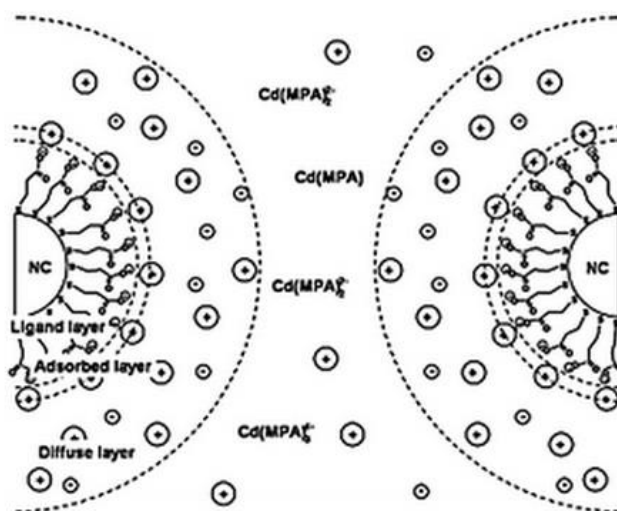
(1) A nucleação: precursores a alta temperatura se decompõem ou reagem para formar uma solução saturada de monômeros seguida por uma explosão de nucleação de nanocristais;

(2) Crescimento dos núcleos a partir de precursores moleculares. Este método requer um controle preciso da temperatura para separar a nucleação e o crescimento dos pontos quânticos, que dependem exclusivamente da

temperatura da mistura, do processo de injeção utilizado, bem como da concentração dos precursores [83].

Zhang e colaboradores (2008) explicaram o crescimento de nanocristais de CdTe por efeitos eletrostáticos que ocorrem na superfície de nanopartículas. De acordo com o estudo de Zhang, a natureza difusa da camada elétrica influencia a capacidade de difusão do monômero (ou seja, precursora CdTe) e, conseqüentemente, na taxa de crescimento dos nanocristais (Figura 16). Após nucleação, crescimento adicional de partículas ocorre por meio de dissolução de pequenos aglomerados em favor do crescimento das partículas maiores. Deve ser fornecida energia para favorecer o crescimento de QDs, como refluxo em solução aquosa [90].

Figura 16. Ilustração esquemática da dupla camada de MPA em CdTe em meio aquoso.



Fonte: Lesnyak, Gaponik, Eychmüller, 2013 [86].

A formação de nanocristais em solução é um processo dinâmico e a cinética de crescimento de um nanocristal é determinada principalmente pela concentração dos precursores, a natureza do estabilizador, a razão Cd/Te/tiol, o pH da solução, o seu tempo e a temperatura [83,91].

1. Efeito da concentração de reagente: A relação molar Cd:Te utilizada para a síntese desempenha um papel importante na formação das nanopartículas.
2. Efeito do pH precursor: O pH da solução precursora é um fator crucial que influencia o rendimento quântico assim como a taxa de crescimento dos pontos quânticos. O pH da solução precursora geralmente é mantido dentro da faixa entre 8-9. Intervalos de pH's mais altos ou mais baixos provocam a agregação de partículas resultando na diminuição da sua propriedade de fluorescência.
3. Efeito da temperatura de aquecimento: A estrutura da superfície dos pontos quânticos depende da temperatura de reação. Taxa de crescimento mais rápida, devido a temperaturas mais elevadas, minimiza a formação de defeitos de superfície e assim desenvolve as propriedades de fluorescência. Um benefício importante da síntese aquosa é que permite que a síntese seja realizada a temperaturas elevadas.
4. Efeito do tempo de aquecimento: O tempo de aquecimento é diretamente proporcional ao tamanho das nanopartículas. Um tempo de aquecimento mais longo forma pontos quânticos maiores que emitem em comprimentos de onda mais altos.

Alguns trabalhos reportados na literatura evidenciam o potencial uso do CdTe nas mais diversas aplicações. Dentre esses podemos destacar o trabalho de Xu e colaboradores (2012) [92]. Segundo os autores, tendo em vista as vantagens do sensoriamento de fluorescência com uso de pontos quânticos, e sabendo da baixa sensibilidade de detecção de Mn(II), foi desenvolvido um método para a identificação de mais de um tipo de íon alvo em ambientes iônicos. Neste trabalho, foi verificado que a sensibilidade de detecção de fluorescência com uso de CdTe para Mn (II) depende fortemente do pH da solução, enquanto que a sensibilidade a Cu (II) é sujeita a um impacto menor do pH. Portanto, a detecção reconhecível de Mn (II) e Cu (II) pode ser realizada por ajustamento do pH da solução.

Li *et al* (2013) [93] sintetizaram nanopartículas de CdTe modificadas com Mn e as aplicaram como sensores de fluorescência para a albumina de soro bovino (BSA) em solução aquosa. A abordagem feita por esse trabalho evidencia o fato das propriedades das nanopartículas de CdTe permitirem seu uso em

meios com semelhanças dimensionais com macromoléculas biológicas. Com base nas propriedades ópticas distintas de nanopartículas Mn-CdTe com BSA, mais uma vez fica evidente o potencial dessas nanopartículas.

Gaponik e Rogach (2010) [94] realizaram uma vasta análise abordando o progresso dos nanocristais de CdTe estabilizados com tiol nos mais diversos campos de pesquisas. Dentre as aplicações eles destacaram a captura de luz, transferência de energia, separação e transporte de carga, marcadores biológicos na área médica, sensores e iluminação. Como sensores os autores ainda mostraram o uso da fotoluminescência dos CdTe para determinar traços de íons Fe^{2+} , em baixos limites de detecção, em misturas com íons Fe^{3+} .

1.5 Síntese de pontos quânticos em matrizes inorgânicas e uso desses materiais como sensores eletroquímicos

Em 2003, Gao e Nie [95] apresentaram a síntese do compósito formado por CdSe/ZnS e por uma matriz de sílica. A dopagem do ponto quântico CdSe/ZnS, com tamanho de partícula 4 nm, foi realizada em matrizes de sílicas mesoporosas com diâmetros de poros de 10 a 32 nm. Os resultados de fluorescência mostraram que os grânulos dopados com CdSe/ZnS apresentam cerca de 50 a 100 vezes mais fluorescentes que dopagens realizadas em outros tipos de matrizes com similaridade nos tamanhos dos poros, como esferas de látex e poliestireno. Um fator chave que contribuiu para essa melhora foi a área superficial ($150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as sílicas de 32 nm de porosidade). Aliado a isso, através das medidas de microscopia eletrônica de transmissão, foi observado que os pontos quânticos foram capazes de penetrar profundamente os poros das sílicas mesoporosas. Análises de imagens ópticas revelaram que os pontos quânticos estavam espacialmente confinados e isolados uns dos outros no interior dos poros de sílica.

No trabalho de Wang *et al.* (2014) [96], os espaços intracristalinos e uniformes da zeólita do tipo Y permitiram um melhor controle da coalescência dos nanocristais de CdTe em meio aquoso. Os resultados de difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

(FTIR) mostraram que a estrutura zeolítica não foi comprometida e que os CdTe foram introduzidos com êxito nos microporos. Os CdTe/Y apresentaram boa atividade fotocatalítica para a descoloração de solução de azul de metileno sob irradiação de luz UV. Cerca de 87,7% de taxa de degradação foi alcançado dentro de 30 minutos de irradiação. Assim, demonstrou-se que as zeólitas podem ser utilizadas como matrizes hospedeiras para o crescimento de pontos quânticos, organizando-os em matrizes regulares, e reforçando a sua estabilidade. No entanto, a aplicação prática dos QDs em zeólita ainda não foi totalmente explorada, apesar do grande potencial.

De acordo com Turner e colaboradores (2007) [97], geralmente quando se obtêm nanocristais dentro de estruturas porosas com arranjos uniformes existem dois métodos principais para a integração do sal de metal com a matriz porosa. Em um método, a natureza iônica do meio poroso é cultivada permitindo que cátions de metais desejados (M^{2+}) possam ser introduzidos na estrutura por meio de troca iônica e paralelamente o sólido poroso sofra funcionalização orgânica com um alcooxissilano, através da utilização de um ligante tiol ou etilenodiamina apropriado. Um procedimento utilizado, por exemplo, para a incorporação de Cd^{2+} no arranjo hexagonal uniforme de MCM-41 é o uso de um aquecimento controlado para induzir o crescimento das nanopartículas ao mesmo tempo em que o suporte de sílica impede a agregação em massa das partículas.

A multiplicidade de métodos sintéticos que têm sido utilizados no desenvolvimento de nanopartículas do tipo CdE ($E = S, Se, Te$) dentro de matrizes do tipo MCM-41 e SBA-15 foi destaque nos trabalhos do grupo de Corrigan *et al* [98,99]. A incorporação de nanopartículas pré-formadas nas estruturas mesoporosas, bem como o método que se utiliza de agentes de complexação sililados após complexação inicial de acetato de cádmio anidro a mesoporos funcionalizados com etilenodiamina, tem sido abordadas com êxito para o preparo desses materiais. O objetivo após a formação dos pontos quânticos confinados em suportes sólidos é que ocorra o deslocamento para maiores regiões de energia do máximo de absorção, indicando o favorecimento de nanocristais menores [100].

Bao *et al* (2008) [101] demonstraram a obtenção de nanopartículas de CdSe no interior dos canais de SBA-15. As técnicas físico-químicas DRX, MET, EDS, espectro de absorção no UV-vis, e espectros de fluorescência verificaram que as nanopartículas com tamanhos uniformes de CdSe foram montadas no interior dos canais de SBA-15 com sucesso. Os espectros de UV-vis e de fluorescência revelaram a ocorrência do deslocamento hipsocrômico em comparação com a nanopartículas de CdSe antes da adição no suporte, indicando confinamento quântico das partículas de CdSe pela limitação dos poros de SBA-15.

O grupo de Shan e Gao [102,103] avaliou sínteses de nanopartículas de CdS confinadas em SBA-15. A diferença nesses trabalhos veio dos métodos de síntese aplicados. Na pesquisa realizada em 2004 foi relatado um carregamento de nanopartículas CdSe crescidos na estrutura mesoporosa do SBA-15 por meio de simples impregnação em dois passos à temperatura ambiente com nitrato de cádmio como a fonte de íons de metal e selenosulfato de sódio como fonte de selênio. Já em 2005, os autores introduziram um novo método *in situ* para incorporar pontos quânticos em SBA-15 com a utilização de uma reação ácido-base do precursor de enxofre, ácido mercaptoacético com 3-aminopropiltriethoxissilano, um modificador de superfície interna do material mesoporoso, seguido por adsorção de Cd^{2+} e calcinação a 300 °C em atmosfera de N_2 durante 2 horas. Em ambos os trabalhos os compósitos formados apresentaram deslocamento hipsocrômico no espectro de absorção UV-vis.

Xie *et al.* (2011) [104] relataram a síntese de filmes de nanocompósitos de CdTe/montmorilonita (MMT) via interações de carga entre os CdTe QDs e as lamelas da MMT para fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Esses autores usaram montmorilonita sódica (Na-MMT) e montmorilonita modificada com cetiltrimetilamônio (CTA-MMT). Os filmes nanocompósitos de CdTe/(CTA-MMT) exibiram intensidade de fotoluminescência (PL) altamente aprimorada em comparação com filmes nanocompósitos de CdTe/(Na-MMT). A diferença de PL pode ser atribuída à interação eletrostática promovida pelo cetiltrimetilamônio que favoreceu o carregamento de CdTe QDs no CTA-MMT, bem como a longa cadeia do CTA reduziu os defeitos superficiais evitando a agregação dos QDs.

Uma abordagem alternativa para os nanocompósitos CdTe/MMT foi relatada por Li *et al.*, (2013) [105] com base na intercalação de nanocristais de CdTe nos espaços interlamelares formados após a expansão com moléculas de surfactante volumosas. Isto levou à ocorrência de fenômeno de confinamento quântico, evidenciado pelo deslocamento da banda de emissão para maior energia quando comparado à banda de emissão do CdTe *bulk*. Os nanocompósitos sintetizados apresentaram maiores intensidades de PL em comparação com os QDs de CdTe isolados. Com relação ao uso da hidrotalcita (HDL), Li *et al.* (2017) [106] prepararam filmes híbridos através de deposição por camadas alternando *quantum dots* de CdTe e hidrotalcita, os quais foram aplicados como sensores de transferência de energia de ressonância por eletroquimioluminescência (ERET) para detecção de trinitrotolueno.

É visto que os semicondutores nanocristalinos são aplicados principalmente como células solares, laser, diodos fotoelétricos, biosensores para administração de fármacos e rastreamento de proteínas, imagens celulares, eletrodos modificados e biomarcadores ópticos [107-109]. No entanto, a aplicação de QDs como sensor eletroquímico é ainda limitada.

De acordo com uma vasta literatura, pode-se prever que os pontos quânticos apresentam perspectivas promissoras na área eletroquímica como materiais modificados para utilização em eletrodos, devido ao seu tamanho muito pequeno, grande área de superfície específica e excelente biocompatibilidade. A eletroquímica oferece juntamente a esses materiais um meio alternativo para determinação de diversos analitos e tem as vantagens de baixo custo, alta sensibilidade, facilidade de operação e a possibilidade de construção de dispositivos portáteis simples para fins de triagem rápida [110].

Nesse contexto, os eletrodos de pasta de carbono modificados quimicamente (EQM) têm recebido uma atenção crescente nos últimos anos, especialmente nos campos da eletroanálise em decorrência das vantagens bem reconhecidas em comparação com os eletrodos convencionais [111]. O objetivo principal por trás da modificação de um eletrodo é melhorar o seu desempenho analítico quer aumentando a sua sensibilidade e seletividade, quer protegendo a superfície de reações indesejadas [112].

O interesse contínuo nos EQMs aumentou as pesquisas voltadas ao uso de nanomateriais como agentes modificadores de eletrodo, no que abrange às estruturas quimicamente funcionalizáveis, efeitos catalíticos, tamanhos muito pequenos e áreas superficiais efetivas elevadas [113]. Já em relação ao uso de matrizes inorgânicas para integrarem a composição dos EQMs, tal interesse se deve as suas elevadas áreas superficiais, bem como seus diâmetros de poros e/ou lamelas [51, 111].

Somando esses dois fatores, a síntese de nanocristais semicondutores crescidos em matrizes inorgânicas sólidas acaba gerando uma sinergia das propriedades desses materiais, proporcionando a obtenção de um material multifuncional com características otimizadas em relação aqueles que lhe deram origem, e com isso permitindo uma melhora na sensibilidade e seletividade na detecção de espécies eletroativas [111].

Como resultado, considerando a capacidade das nanopartículas que podem promover a transferência de elétrons e a vantagem de sólidos inorgânicos poderem atuar como matrizes hospedeiras, o escopo de trabalhos encontrados na literatura é desenvolver um material híbrido para uso em eletroquímica [17,18]. Santos *et al.*, 2016 [51] obtiveram nanopartículas estáveis de CdTe sintetizadas confinadas em matriz MCM-41 funcionalizada com grupos tióis. Os materiais obtidos apresentaram propriedades de emissão típicas de CdTe e a aplicação eletroquímica foi voltada para detecção de íons Cu^{2+} com uso de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados. Os dados eletroquímicos evidenciaram que a presença do CdTe *in situ* nas matrizes porosas foi crucial no ponto de vista das aplicações de nanocristais de CdTe.

Nos últimos anos, o crescente interesse no desenvolvimento de sensores com base em pontos quânticos aumentou propriamente em relação às vantagens como a alta resistência à degradação fotoquímica e fotoestabilidade [114]. Aliado a isso, as técnicas eletroquímicas usualmente utilizadas para detecção de analitos vem sendo aplicadas também como caracterização de pontos quânticos, haja vista que os produtos químicos empregados na síntese são eletroativos. Com isso, podemos constatar que os estudos no campo da eletroquímica podem fornecer muitas informações pertinentes sobre o número de estados redox das espécies eletroativas, bem como dados qualitativos sobre

a estabilidade desses estados de oxidação e a cinética de transferência de elétrons [7].

1.6 Determinação de cobre em cachaça

Dentre as espécies inorgânicas eletroativas, a detecção eletroquímica do cobre é encontrada com frequência na literatura [115-117]. Muresanu *et al.* (2014) [116] utilizaram sílica mesoporosa funcionalizada com o tripeptídeo Gly-Gly-His como modificador em eletrodos de pasta de carbono para a detecção de cobre em meio aquoso, utilizando voltametria de redissolução anódica de varredura linear. Os resultados obtidos mostraram um limite de detecção e quantificação de $4,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,33 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, evidenciando que a presença da matriz inorgânica funcionalizada melhora a detecção eletroquímica de cobre. Afkhami *et al.* (2016) [117] funcionalizaram nanopartículas de sílica com uma base de Schiff e as utilizaram como modificador em EQM. Os resultados mostraram que o eletrodo proposto exibiu um desempenho voltamétrico eficiente apresentando boa seletividade e limites de detecção na faixa de mg L^{-1} .

A atenção no desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de cobre, deve-se ao fato de ser um metal essencial para o metabolismo humano por ser um cofator de várias enzimas celulares, atuando em processos fisiológicos fundamentais para o organismo [118]. No entanto, em concentrações elevadas no corpo humano, esse metal pode reagir com grupos -SH de proteínas e enzimas, ocasionando doenças como epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como a perda do sentido do paladar [119].

Esse elemento pode ser encontrado na cachaça, uma das bebidas alcoólicas mais consumidas no Brasil, com boa parte da sua produção realizadas em condições artesanais [120]. O processo de produção da cachaça artesanal é geralmente realizado em destiladores/alambiques de cobre, uma vez que apresenta uma melhor qualidade sensorial [121], e é essa etapa que pode acabar gerando a presença de Cu^{2+} no produto final. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA) determina que as concentrações de

cobre na cachaça não devem exceder uma concentração de 5 mg L^{-1} . Na União Europeia, a concentração máxima de cobre permitida é de 2 mg L^{-1} [122-124].

Costa *et al.*, (2011) [125] detectaram cobre em cachaça utilizando um eletrodo quimicamente modificado à base de parafina e 2-aminotiazol sílica gel através da voltametria de redissolução anódica. Após otimizações das condições, os limites de detecção e quantificação foram $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,33 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, indicando a presença de valores de cobre (II) abaixo do teor máximo permitido pela legislação brasileira e europeia. Bortoletto e Alcarde (2015) [126] avaliaram a qualidade química de aguardentes e cachaças brasileiras. Neste trabalho, 268 amostras de cachaças foram coletas e analisadas quimicamente e verificado os padrões estabelecidos pela legislação brasileira. Entre as amostras, 50,7% não cumpriam os padrões brasileiros de identidade e qualidade. Esses resultados indicam que os produtores ainda enfrentam desafios em adotar as melhores práticas para produzir essas bebidas, a fim de garantir sua qualidade e padronização. Em consequência, é de grande relevância o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de substâncias tóxicas, dentre elas os íons cobre, que sejam confiáveis e que gerem uma quantidade mínima de resíduos.

Nessa perspectiva, o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos seletivos e sensíveis para o monitoramento, tanto de íons metálicos quanto de moléculas, como as fluoroquinolonas, surgem como alternativas notadamente promissoras, oferecendo facilidade de operação e respostas rápidas no tocante ao procedimento de detecção dos analitos.

1.7 Determinação de ciprofloxacina (CPX)

A ciprofloxacina (CPX) é um antibiótico fluoroquinolona de segunda geração desenvolvido por pesquisadores da Bayer, amplamente prescrito para o tratamento de infecções gastrointestinais, urinárias, respiratórias, oculares, ósseas e cutâneas [127,128]. No entanto, devido ao uso generalizado e à baixa biodegradabilidade, resíduos dessa fluoroquinolona estão presentes em efluentes de origem doméstica, fazendas de criação de animais, hospitais e

indústrias farmacêuticas [129]. Efluentes de fazendas de criação de animais [130] e de residências [131] geralmente contêm quantidades de CPX entre 5 e 6 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto os esgotos brutos de hospitais [131] podem conter mais de 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ e as indústrias farmacêuticas liberam concentrações em torno de 30 mg L^{-1} [132].

Os diferentes efeitos prejudiciais do uso indiscriminado de fluoroquinolonas podem ser identificados de diversas maneiras. Primeiro, a contaminação ambiental pode representar sérias ameaças aos ecossistemas, pois a avaliação de risco ecológico mostrou que alguns tipos de organismos de água doce, particularmente cianobactérias, são fortemente sensíveis às fluoroquinolonas [133]. Por outro lado, a longo prazo, o uso amplo ou incorreto e até mesmo o abuso de antibióticos pode levar ao desenvolvimento de resistência bacteriana aos antibióticos [134], devido ao surgimento de proteínas mutantes ligadas ao DNA. Como os efeitos adversos são incomuns, as fluoroquinolonas são consideradas bem toleradas. No entanto, os efeitos do sistema nervoso central, assim como reações gastrointestinais e alérgicas, são mais comuns com as quinolonas do que com outras classes antimicrobianas [135]. Outro ponto importante é que esses efeitos também podem ocorrer no caso de ingestão não percebida a longo prazo de alimentos e líquidos contendo traços da fluoroquinolona.

A detecção de CPX pode ser realizada com diferentes técnicas eletroquímicas (incluindo voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de varredura, amperometria), com diferentes tipos de eletrodos (carbono vítreo, Hg, pasta de carbono, diamante dopado com boro, entre outros), também com uma ampla gama de modificadores de eletrodos (nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nanopartículas metálicas, nanocristais semicondutores, etc.). Na maioria dos trabalhos, os limites de detecção (LOD) situam-se na faixa de $\mu\text{mol L}^{-1}$, com os mais sensíveis com valores de LOD abaixo de 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Fotouhi e Alahyari (2013) [136] construíram eletrodos de carbono vítreo (MWCNT/GCE) revestidos com filmes de nanotubos de paredes múltiplas, que sob condições otimizadas apresentaram um limite de detecção de $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de $4,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. No trabalho descrito por Garbellini *et al.* (2010) [137], o CPX foi determinado com o

eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) empregando duas técnicas eletroquímicas: voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial. Curvas analíticas foram obtidas para concentrações de CPX variando de $2,5 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para voltametria de onda quadrada, e de $5,0 \times 10^{-7}$ para $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para voltametria de pulso diferencial, com limites de detecção de $2,5 \times 10^{-6}$ e $4,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Shan *et al.* (2015) [138] propuseram a determinação de CPX usando o eletrodo de carbono vítreo modificado por QDs de CdS. Foi encontrada uma relação linear entre a resposta voltamétrica de redissolução anódica de CdS/GCE e a concentração de CPX na faixa de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de $2,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Assim, como alternativa aos eletrodos de trabalho, os eletrodos de pasta de carbono (EPC) produzidos a partir do pó de grafite e do aglutinante proporcionam uma rota de baixo custo e mais rápida para o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados. Somado a isso, a utilização de modificadores híbridos formados por nanocristais de CdTe sintetizados *in situ* em matrizes inorgânicas potencializará a transferência de elétrons e o transporte de massa, influenciando na obtenção de melhores resultados eletroquímicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanocristais semicondutores de CdTe em matrizes inorgânicas de sílicas mesoporosas (MS) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) para o desenvolvimento de metodologias eletroquímicas sensíveis e seletivas para a detecção de cobre e ciprofloxacina.

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a formação das matrizes inorgânicas e a obtenção dos materiais híbridos contendo os nanocristais de CdTe através de técnicas de caracterizações.

- Avaliar o desempenho dos eletrodos de trabalho desenvolvidos com os modificadores sintetizados para a detecção de cobre e ciprofloxacina.

- Desenvolver uma metodologia eletroanalítica sensível e seletiva para determinação de cobre e ciprofloxacina.

- Verificar a aplicabilidade do eletrodo quimicamente modificado EQM-MS4/QD em amostras reais de cachaças comerciais com o uso do método eletroquímico desenvolvido e comparar os resultados com os obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).

- Verificar a aplicabilidade do eletrodo quimicamente modificado EQM-HDL/QD na determinação quantitativa de ciprofloxacina em comprimidos farmacêuticos com o método eletroquímico desenvolvido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes e solventes que foram utilizados durante os trabalhos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes e solventes utilizados.

Reagente	Fórmula Molecular ou Sigla	Fabricante	Pureza
Acetato de cádmio dihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ACROS	98%
Acetato de chumbo (II) trihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%
Acetato de manganês (II) tetrahidratado	$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%
Acetato de zinco dihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth	99%
Ácido acético	CH_3COOH	Vetec	99,7%
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	IMPEX	P.A.
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	QUIMEX	P.A.
Ácido Bórico	H_3BO_3	Reagen	99,9%
Ácido 3-mercaptopropiônico	MPA	Sigma-Aldrich	99%
Ácido orto-fosfórico	H_3PO_4	Synth	85%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Neon	99%
(3-aminopropil) trimetiloxisilano	APTS	Merck	97%
Borohidreto de sódio	NaBH_4	Dinamica	98%
Ciprofloxacina	CPX	Sigma-Aldrich	98%
Cloreto de cádmio hidratado	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98%

Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%
Diclorometano	CH_2Cl_2	Isofar	99,5%
Dodecilamina (DDA)	DDA	Sigma-Aldrich	98%
Fosfato de sodio monobasico monohidratado	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Synth	98%
Fosfato de Sódio Bibásico Anidro	Na_2HPO_4	Synth	99%
Grafite	C	Sigma-Aldrich	99,9%
Hidróxido de Sódio	NaOH	CRQ	98%
Nitrato de cobre(II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Dinamica	P.A.
Tetraetilortosilicato	TEOS	Aldrich	99%
Telúrio (pó – 200 mesh)	Te	Sigma-Aldrich	99,8%
Tolueno	C_7H_8	Vetec	99,5%

Fonte: Produção própria.

3.2 Síntese das matrizes inorgânicas

3.2.1 Rota 1

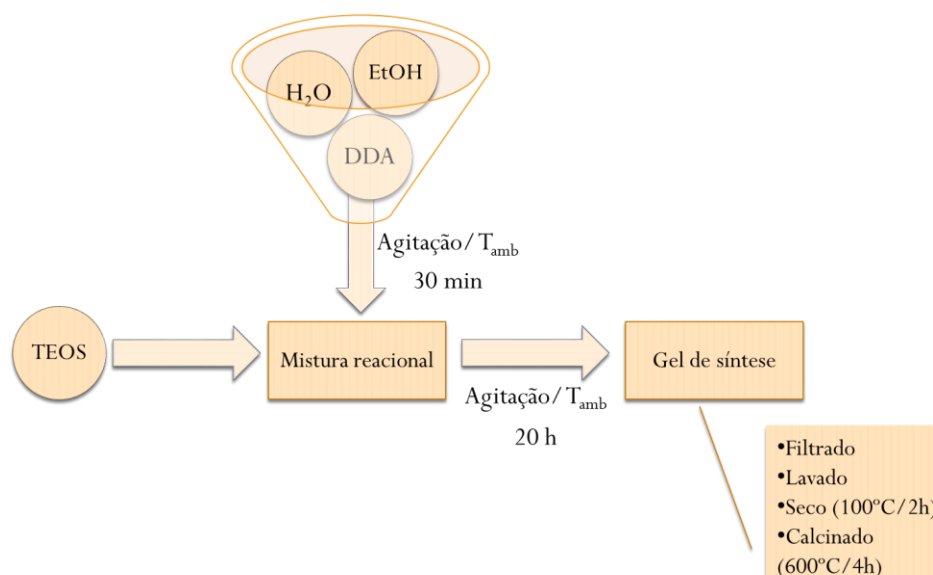
A sílica mesoporosa (MS) foi sintetizada através do método hidrotérmico baseado nos trabalhos de Juan *et al.* (2008) [139] e Sevilla *et al.* (2004) [140] (Fluxograma 1). A composição molar do gel de síntese inicial para formar o material mesoporoso foi 0,25 DDA: 4,40 EtOH: 1,00 SiO_2 : 128 H_2O .

A sílica mesoporosa foi obtida partindo de dodecilamina como direcionador estrutural, álcool etílico, tetraetilortosilicato e água destilada.

A dodecilamina foi adicionada à mistura de álcool etílico/água e o gel reacional foi agitado mecanicamente à temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida a fonte de sílica (TEOS) foi adicionada lentamente à mistura

reacional, a qual foi deixada em agitação durante 20 horas à temperatura ambiente, resultando na obtenção do gel de síntese. Ao final da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 100°C por 2 horas e em seguida calcinado a 600 °C por 4 horas (5°C min⁻¹). A massa obtida foi de 2,0 gramas.

Fluxograma 1. Principais etapas da síntese da sílica mesoporosa pela Rota 1.



Fonte: Produção própria.

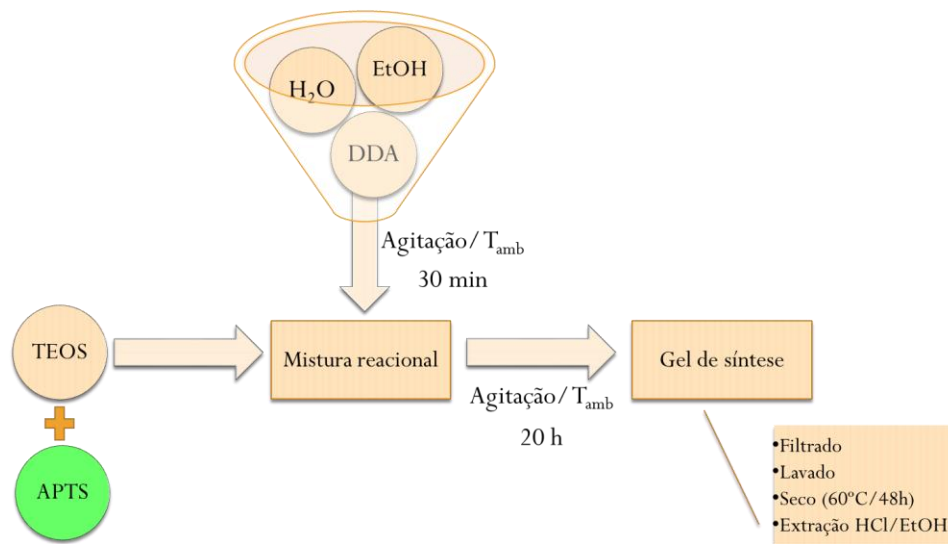
3.2.2 Funcionalização da sílica mesoporosa

A amostra foi sintetizada através do método hidrotérmico de acordo com o procedimento experimental adaptado das sínteses de Guo *et al.*, 2008 [141] e Guari *et al.*, 2003 [142] (Fluxograma 2). A composição molar do gel de síntese inicial para formar o material mesoporoso foi 0,027 DDA: 1,0 EtOH: 0,022 SiO₂: 2,50 H₂O: 0,004 APTS.

A dodecilamina foi adicionada à mistura de álcool etílico/água destilada e o gel reacional foi agitado mecanicamente à temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida, a fonte de sílica (TEOS), juntamente com o (3-aminopropil)trimetiloxisilano, foram adicionados lenta e simultaneamente à mistura reacional, a qual foi agitada mecanicamente durante 20 horas à temperatura ambiente, resultando na obtenção do gel de síntese. Ao final da

síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 60°C por 48 h. A dodecilamina foi removida por extração em solução HCl/EtOH aquecida a 70°C. A amostra foi nomeada de FMS.

Fluxograma 2. Etapas do processo de funcionalização da sílica mesoporosa.



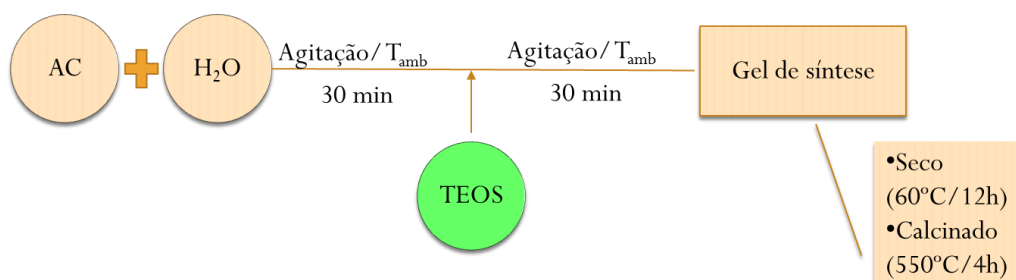
Fonte: Produção própria.

3.2.3 Rota 2

As sílicas mesoporosas foram sintetizadas usando ácido cítrico (AC) como direcionador e TEOS como a fonte de sílica em solução aquosa de acordo com o procedimento experimental adaptado das sínteses de Wang *et al.*, 2012 [143] e Takahashi *et al.*, 2000 [44] (Fluxograma 3).

O ácido cítrico foi dissolvido em 50 mL de água destilada, agitada durante alguns minutos à temperatura ambiente para obter uma solução transparente. Em seguida, o TEOS foi adicionado à solução anterior sob agitação vigorosa (a razão molar de AC/TEOS variou na faixa de 1 – 4). Ao término de 30 min de agitação mecânica a mistura foi seca a 60°C durante 12 horas para evaporar a água. O gel de síntese obtido foi calcinado a 550°C em um período de 4 horas com taxa de 5°C min⁻¹. As amostras foram nomeadas por MS 1, MS 2, MS 3 e MS 4, referentes as razões AC/TEOS 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A massa final para cada amostra foi de 3,0 gramas.

Fluxograma 3. Principais etapas da síntese da sílica mesoporosa pela Rota 2.

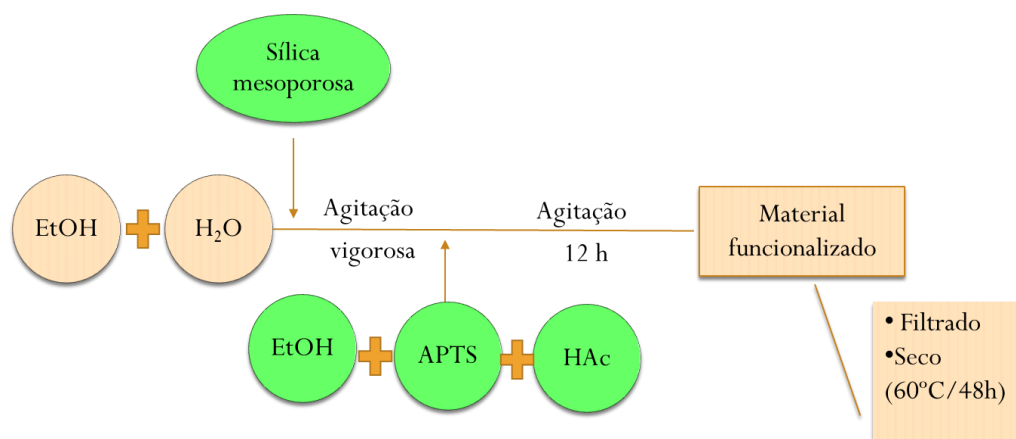


Fonte: Produção própria.

3.2.4 Funcionalização das sílicas mesoporosas

Suspendeu-se 3,00 g dos materiais (MS1 e MS4) a serem funcionalizados em 150,00 mL de álcool etílico e 3,00 mL de água destilada, seguido por agitação vigorosa. Adicionou-se, na suspensão, a solução contendo 15,00 mL de etanol, 3,00 mL de APTS e 150,00 mL de ácido acético, gota a gota, sob agitação durante 12 horas. Por fim, a solução foi filtrada e o precipitado seco a 60°C por 48 h (Fluxograma 4). As amostras foram nomeadas de FMS1 e FMS4.

Fluxograma 4. Etapas do processo de funcionalização das sílicas MS1 e MS4.



Fonte: Produção própria.

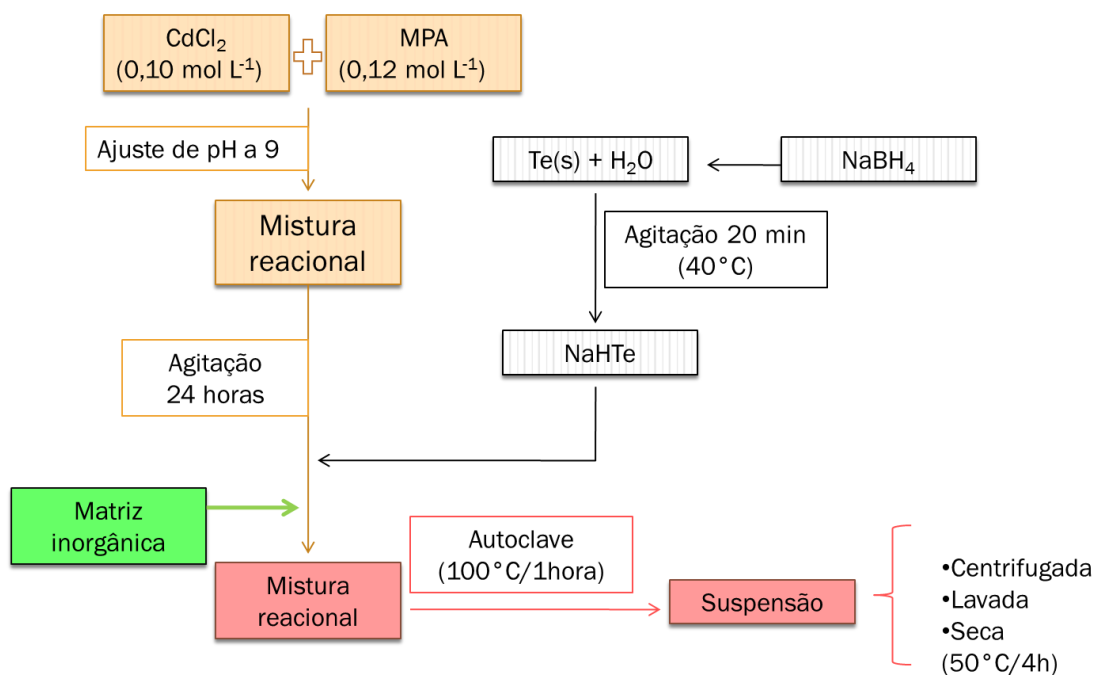
3.2.5 Hidróxido Duplo Lamelar

A hidrotalcita foi adquirida da Sigma-Aldrich (São Paulo – Brasil, CAS Number 11097-59-9) com $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0 - 5,0$.

3.3 Preparação dos nanocristais de CdTe nas matrizes inorgânicas

O Cd:Te:MPA com razão molar de 1,0:0,2:1,2 foi sintetizado de acordo com o procedimento experimental de Santos *et al.*, (2016) [51] (Fluxograma 5). Inicialmente uma solução aquosa CdCl_2 0,10 mol L⁻¹ contendo também 0,12 mol L⁻¹ de MPA foi preparada com ajuste de pH para 9,0 através de uma solução 1,00 mol L⁻¹ de NaOH. A mistura reacional foi mantida em agitação por 24 horas. Uma solução NaHTe livre de oxigênio foi preparada pela adição de 0,127 g Te sólido a 5,00 mL de água em um balão de Schlenk, seguido pela adição, gota a gota, de uma solução NaBH_4 (2,5 g/5 mL de água) sob fluxo de N_2 com agitação vigorosa a 40 °C por cerca de 20 minutos. A solução incolor NaHTe preparada foi injetada na solução contendo o precursor Cd^{2+} , seguida imediatamente da adição de 1 grama da respectiva matriz inorgânica, a saber, MS, FMS, MS1, FMS1, MS4, FMS4 e HDL, todas previamente secas em forno de vácuo a 100°C durante 3 h.

Fluxograma 5. Principais etapas de síntese dos materiais híbridos contendo os nanocristais de CdTe.



Fonte: Produção própria.

Após a adição da matriz, os meios reacionais foram aquecidos sob condições hidrotérmicas, em um reator de aço inoxidável revestido a teflon em um forno a 100°C durante 1 hora. Após arrefecimento até a temperatura ambiente, as suspensões resultantes foram centrifugadas, lavadas com água destilada e secas em um forno a 50 °C durante 4 horas. As amostras foram nomeadas de MS/QD, FMS/QD, MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD e HDL/QD.

3.4 Caracterização dos materiais

3.4.1 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais foram determinadas a 77 K usando um equipamento da Quantachrome modelo ASIQM000-4. Através das isotermas foram determinadas algumas propriedades texturais, tais como, diâmetro de poro, volume de poro, e área total. Para a análise das amostras cerca de 0,03 g foram previamente secos a 300 °C (matrizes inorgânicas), 150°C (matrizes inorgânicas funcionalizadas) e 100°C (semicondutores nanocristalinos sintetizados nas matrizes inorgânicas) sob vácuo durante 1 hora. As isotermas foram levantadas na faixa de pressão relativa P/P_0 de 0,05 a 0,99.

A área total foi calculada usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05-0,3. O volume de poro foi determinado pela adsorção de nitrogênio em pressão relativa de 0,99 e o diâmetro do poro dos materiais mesoporosos e híbridos através do ramo da isoterma de adsorção pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum BX, na região entre 4000 a 400 cm⁻¹. O agente dispersante utilizado para preparação da amostra foi o KBr e a pastilha foi preparada sobre pressão de 8 ton cm⁻².

3.4.3 Difratometria de raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X através do método do pó. As análises de DRX foram realizadas em dois equipamentos distintos. Um equipamento da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de radiação de cobre com 1,5418 Å, voltagem 40 KV, corrente 40 mA, em varreduras de $2\theta = 1,0 - 10^\circ$ e o outro da Empyrean (PANalytical) com $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å) operando em 40 kV e 40 mA nas varreduras de $2\theta = 5,0 - 65^\circ$. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe nos Campus Prof. José Aloísio de Campos e Prof. Alberto Carvalho.

3.4.4 Espectroscopia de Emissão Fluorescente (PL)

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um instrumento espectrofluorímetro da Jasco, modelo FP-8600, na região de 420-780 nm, com excitação das amostras em 365 nm.

3.4.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas das amostras por reflectância difusa - forma em pó - foram realizadas num espectrofotômetro Ocean Optics HR2000 acoplado a uma fibra óptica e uma esfera integradora.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopias eletrônicas de transmissão foram obtidas através do microscópio Jeol 2100 operando em 200 kV. As amostras foram colocadas em redes de cobre revestidas com carbono de 400 mesh, gotejando álcool isopropílico, seguida de secagem sob atmosfera ambiente e posterior análise.

3.5 Estudos eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 100/Autolab monitorado por meio do software NOVA 2.1 e conectado a uma célula eletroquímica com capacidade

para 15,00 mL, contendo um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de pasta de carbono (sem modificante e quimicamente modificado) como eletrodo de trabalho. Para as medidas eletroquímicas de caracterização, as amostras foram desaeradas em atmosfera de nitrogênio (N_2) por 10 minutos e mantidas sob esta atmosfera durante o experimento. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.5.1 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados.

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) e os eletrodos quimicamente modificados (EQM) com MS4, MS4/QD, HDL e HDL/QD foram preparados diariamente, obedecendo a proporção 7:3 m/m em massa entre pó (grafite + modificante): e óleo mineral. Após a mistura dos componentes e homogeneização por 20 minutos, em almofariz e pistilo de ágata, foram produzidas as pastas homogêneas que receberam a nomenclatura: EPC (eletrodo de pasta de carbono) e EQM/**X** (eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com **X** = MS4, MS4/QD, HDL e HDL/QD). As pastas homogêneas foram adicionadas em eletrodos *home-made* de seringa de polipropileno de diâmetro 4 mm com fio de cobre de 3 mm, para o contato elétrico com a pasta. O êmbolo da seringa foi utilizado para extrudir uma camada de pasta usada, a qual foi cortada manualmente em papel filtro para formar uma superfície de pasta fresca. Os eletrodos utilizados foram armazenados a 4°C.

3.5.2 Preparo das soluções

Eletrólito de suporte

Neste estudo foram preparadas duas principais soluções como eletrólitos suporte e a correção de pH foi realizada gotejando HCl ou NaOH $2,00 \text{ mol L}^{-1}$:

- Tampão fosfato: dissolução de 2,76 g de fosfato de sódio bibásico e 4,50 g de fosfato de sódio monobásico em 100 mL de água ultrapura.
- Tampão BR (*Britton-Robinson*): dissolução de 8,70 mL de ácido acético, 10,10 mL de ácido fosfórico, 9,27 g de ácido bórico em 50,00 mL de água ultrapura.

Solução de Cu²⁺

Para desenvolvimento da metodologia eletroanalítica, soluções com concentrações na faixa de $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ - $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas pela diluição de uma solução estoque de nitrato de cobre $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, usando o eletrólito de suporte como meio. A solução estoque foi armazenada em um frasco de vidro e refrigerada a 4°C.

Solução de ciprofloxacina (CPX)

A solução estoque de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX foi preparada e diluída com o eletrólito de suporte para produzir soluções com concentrações na faixa de $2,5 \times 10^{-8}$ - $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A solução estoque foi armazenada em um frasco de vidro e refrigerada a 4°C.

Solução de interferentes

Foram preparadas soluções estoque $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , ácido cítrico e ácido ascórbico. As soluções dessas substâncias foram preparadas nas relações 0,1:1; 1:1; 10:1 (interferentes: analito).

3.5.3 Procedimentos analíticos

3.5.3.1 Detecção eletroquímica de Cobre

As determinações de Cu^{2+} foram realizadas por voltametria de redissolução de pulso diferencial. Em cada medição, 10,00 mL de uma solução contendo uma concentração conhecida de Cu^{2+} foram colocados na célula eletroquímica com aplicação de potencial de -0,5 V por 5 min sob agitação para redução do metal. Em seguida, para a medição de Cu^{2+} , o eletrodo de trabalho foi colocado em outra célula eletroquímica contendo apenas a solução eletrolítica. O voltamograma de pulso diferencial foi obtido em uma faixa de potencial de -0,4 a 0,2 V a uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} . Parâmetros como velocidade de varredura, pH, tipo de eletrólito de suporte (fosfato e tampão BR) e quantidade de modificador, tempo de pré-concentração e potencial foram otimizados (Tabela 2). Todas as medições foram realizadas em triplicata à temperatura ambiente.

Tabela 2. Parâmetros experimentais otimizados na detecção de Cu^{2+} .

Parâmetro	Variação
Eletrólito	Tampão Fosfato
	pH 7,0
pH	Tampão BR
	pH 7,0
Teor do modificador	3,0 – 9,0
Tempo de pré-concentração	5 a 30%
Velocidade de varredura	1 a 15 minutos
Potencial de pré-concentração	5 a 40 mV s^{-1}
	-0,1 V a -0,7 V

3.5.3.2 Detecção eletroquímica de ciproloxacina

As determinações de CPX foram realizadas por análise voltamétrica de pulso diferencial, adicionando 10,00 mL de solução de eletrólitos contendo uma concentração conhecida de CPX. Parâmetros como velocidade de varredura, pH, eletrólito suporte, quantidade de modificador e tempo de acumulação foram otimizados (Tabela 3). Todas as medições foram realizadas em triplicata e efetuadas à temperatura ambiente.

Tabela 3. Parâmetros experimentais otimizados na detecção de CPX.

Parâmetro	Variação
Eletrólito	Tampão Fosfato
	Tampão BR
pH	2,0 - 10,0
Teor do modificador	5 a 30%
Tempo de acumulação	30 a 360 s
Velocidade de varredura	5 a 25 mV s^{-1}

3.5.3.3 Análise de amostras reais

Cobre

Duas cachaças comerciais foram adquiridas de dois estados brasileiros: Sergipe e Bahia. As amostras foram identificadas por A (Cachaça de Sergipe) e B (Cachaça da Bahia). Para determinação do analito, uma alíquota da amostra (1% de cachaça) foi diluída em tampão BR pH 7,0 e o método previamente otimizado foi aplicado. Com a finalidade de avaliar os resultados obtidos pelo método proposto, o teor de cobre em cachaça também foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS), utilizando um Espectrômetro da Shimadzu modelo AA-7000 instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários (I) do Departamento de Química.

Ciproloxacina

Comprimidos comerciais de ciprofloxacina de 500 mg foram moídos, homogeneizados e dissolvidos em água ultrapura. A suspensão foi levada para ultrassom por 10 minutos e, em seguida, filtrada para obtenção da solução final de interesse. Para determinação do analito, uma alíquota da amostra foi diluída em tampão BR pH 6,0 e o método otimizado foi aplicado.

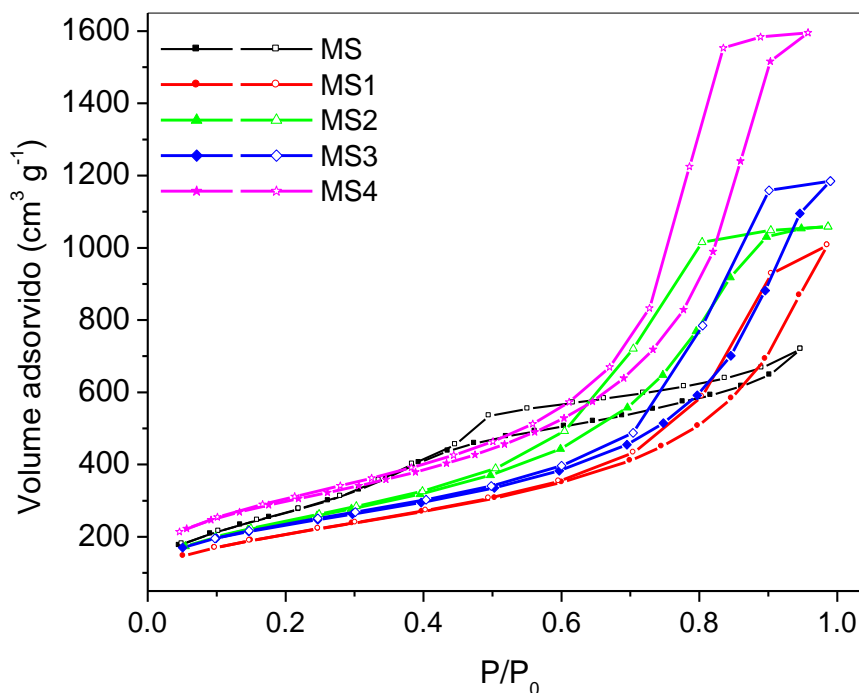
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K

As caracterizações estruturais e texturais foram realizadas para avaliar a natureza dos materiais obtidos nas rotas 1 e 2. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K das sílicas mesoporosas são mostradas na Figura 17. Os materiais apresentaram isotermas do tipo IV (amostra MS), tipo III (amostra MS1) e tipo V (amostras MS2, MS3 e MS4), de acordo com a classificação da IUPAC. Os perfis das isotermas evidenciam a formação de materiais porosos. Não foi possível observar a formação de monocamadas para nenhum dos materiais, porém verifica-se que a condensação de gás nos poros indica diâmetros de poros maiores que 20 Å.

Além disso, a adsorção provavelmente ocorreu através da sobreposição de múltiplas camadas para todos os materiais [144]. A presença e a forma da histerese indica que os materiais são formados por agregados de partículas com poros de diferentes geometrias, enquanto que, para o material MS, estas partículas não parecem ter tamanho uniforme. Por outro lado, poros com tamanho uniforme estão presentes em todos os materiais sintetizados usando ácido cítrico (AC) [145]. Uma observação interessante foi que a amostra MS exibiu cavitação em $P/P_0 = 0,5$, relacionada à queda abrupta do volume adsorvido no estágio de dessorção [146].

Figura 17. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K para as sílicas mesoporosas.



A Tabela 4 evidencia que as propriedades texturais dos materiais sintetizados utilizando ácido cítrico (AC) dependem significativamente da relação AC/TEOS. Todas as propriedades texturais incluindo área de superfície, volume de poro e diâmetro aumentaram com a quantidade AC. Isso corrobora os relatos da literatura sobre o uso de compostos orgânicos para auxiliar na formação de poros em sílicas [44, 45, 147, 148].

Duas amostras foram escolhidas para funcionalização: i) MS1 que apresentou a menor área superficial, volume e diâmetro e ii) MS4, devido à maior área de superfície, volume e diâmetro. Em geral, após a funcionalização (Figura 18), as amostras mostraram uma redução no volume de N₂ adsorvido, bem como uma diminuição na área de superfície, diâmetro dos poros e volume. Esse comportamento é indicativo de uma funcionalização bem-sucedida (Tabela 4). O gráfico da Figura 19 mostra o comportamento dos valores de área de superfície, volume de poros e diâmetro dos poros, facilitando a visualização da dependência das propriedades texturais com as condições de preparação, destacando que a amostra MS4 apresentou as propriedades mais favoráveis.

Tabela 4. Propriedades texturais das sílicas mesoporosas.

Amostra	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)	Volume do Poro (cm ³ g ⁻¹)
MS	1012	3,77	0,70
MS1	757	3,66	0,56
MS2	836	6,08	0,69
MS3	880	7,70	1,03
MS4	1082	13,39	2,38
FMS	546	3,33	0,55
FMS1	417	3,25	0,33
FMS4	779	6,39	1,42

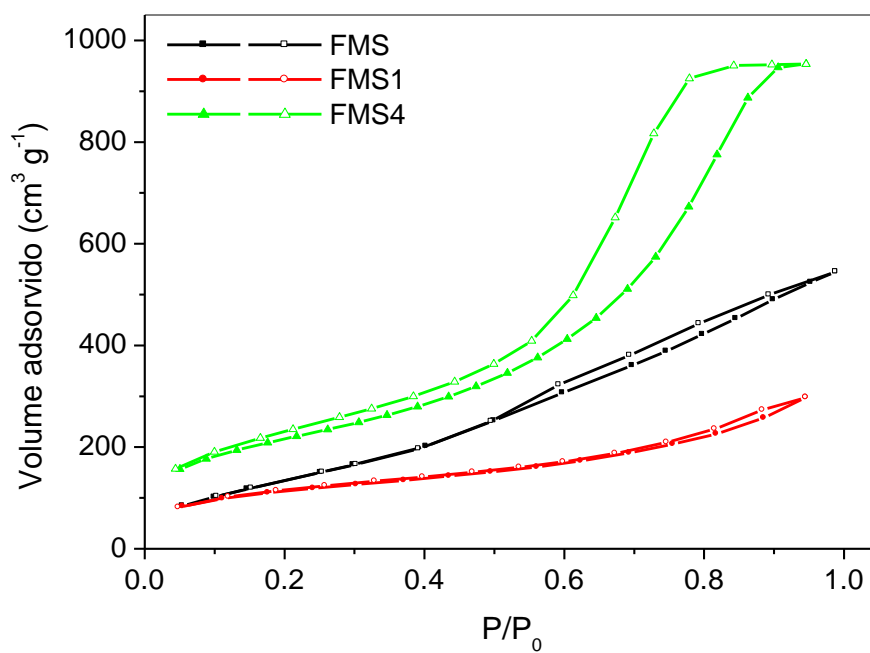
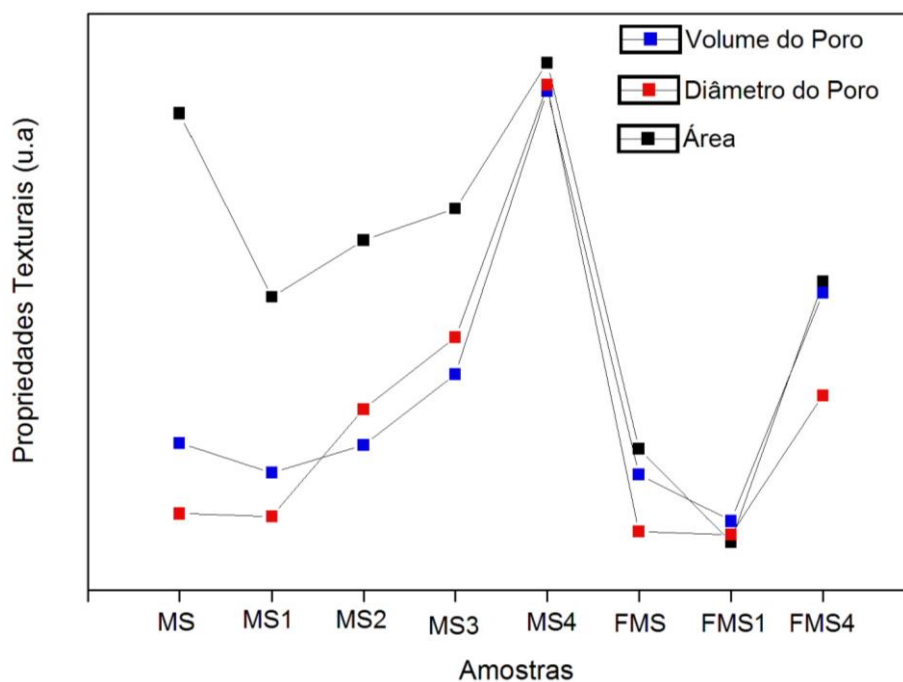
Figura 18. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K para as sílicas mesoporosas funcionalizadas.

Figura 19. Valores de propriedades texturais para as sílicas preparadas sob diferentes condições antes e depois da funcionalização.



As propriedades texturais (Tabela 5) evidenciaram uma diminuição significativa da área superficial de todas as sílicas mesoporosas após a formação de nanocristais de CdTe (MS/QD, MS1/QD, MS4/QD, FMS/QD, FMS1/QD e FMS4/QD). Como tendência geral, a área superficial e os diâmetros e volumes dos poros diminuíram após o crescimento dos nanocristais de CdTe, evidenciando o preenchimento parcial dos poros. Com base nisso, pode-se sugerir que as nanopartículas de CdTe estão localizadas nos poros e canais das matrizes, uma vez que houve diminuição da área superficial e dos volumes de poros em relação à MS, MS1, MS4, FMS, FMS1 e FMS4.

Tabela 5. Propriedades texturais dos materiais híbridos.

Amostra	Área Superficial (m² g⁻¹)	Diâmetro do Poro (nm)	Volume do Poro (cm³ g⁻¹)
MS1/QD	45	3,23	0,06
FMS1/QD	100	3,25	0,09
MS4/QD	75	3,23	0,08
FMS4/QD	51	3,24	0,06
MS/QD	41	3,64	0,06
FMS/QD	73	3,23	0,08

As propriedades texturais das amostras de HDL e HDL/QD também foram determinadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (Tabela 6), mostrando valores semelhantes aos encontrados na literatura [149]. O material de HDL apresentou área superficial, volume e diâmetro de poros de 70 m² g⁻¹, 0,1 cm³ g⁻¹ e 4,0 nm, respectivamente. Por outro lado, o híbrido HDL/QD apresentou aumento significativo da área superficial, 126 m² g⁻¹, provavelmente devido à mesoporosidade interpartícula gerada durante o tratamento hidrotérmico da síntese de CdTe [150].

Tabela 6. Propriedades texturais do HDL e HDL/QD

Amostra	Área Superficial (m² g⁻¹)	Diâmetro do Poro (nm)	Volume do Poro (cm³ g⁻¹)
HDL	70	4,00	0,1
HDL/QD	126	4,00	0,3

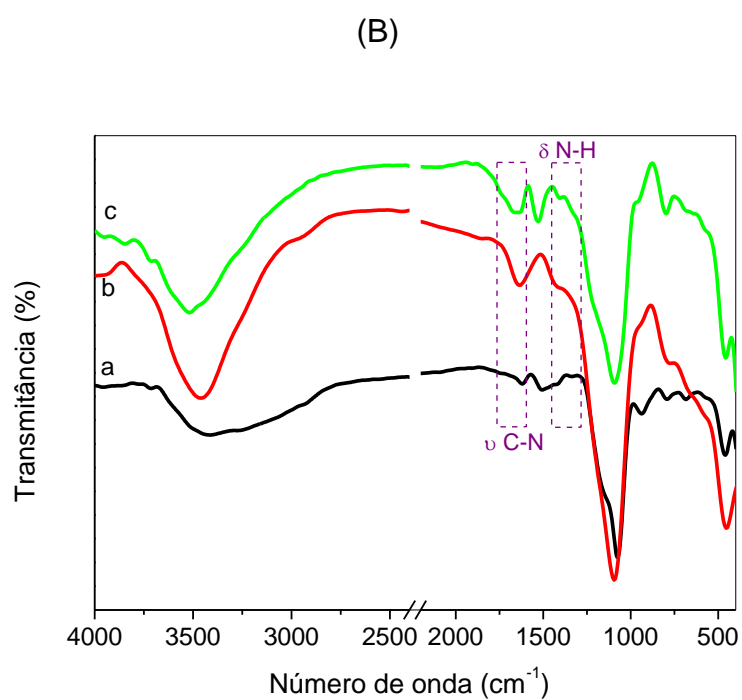
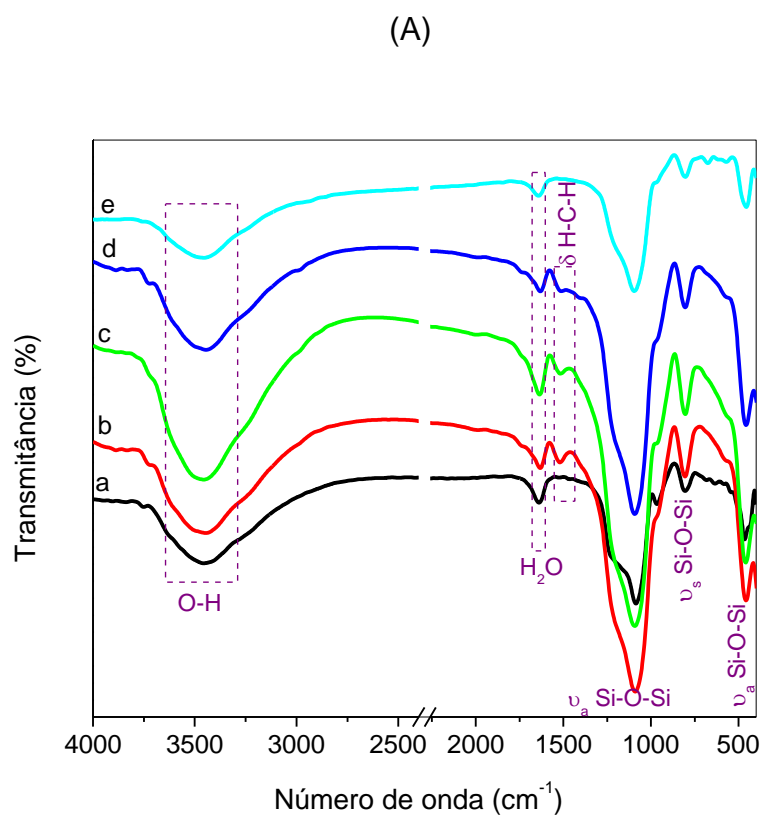
4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram conduzidas na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. A Figura 20(A) contém os espectros de infravermelho para as amostras MS, MS 1, MS 2, MS 3 e MS 4. Os espectros de infravermelho mostram bandas a $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ características de estiramentos O-H de grupos silanóis bem como moléculas de água interagindo com a superfície da sílica. Bandas em 1637 cm^{-1} também são devidas à água adsorvida. Estiramentos assimétricos dos grupos Si-O-Si podem ser observados na faixa de $1230\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$. Os estiramentos simétricos de Si-O-Si estão presentes em 800 cm^{-1} , enquanto o modo assimétrico correspondente está em 460 cm^{-1} [151]. Bandas fracas próximas a 1518 cm^{-1} nos espectros das sílicas mesoporosas MS 1, 2 e 3 podem ser relacionadas à deformação angular da ligação H-C-H adjacentes a grupos carbonilas presentes no ácido cítrico, que permaneceu ocluído nos mesoporos das sílicas mesmo após a calcinação a 550°C [44].

O espectro da amostra de MS antes da calcinação mostrou bandas atribuídas à cadeia de amina primária (DDA): estiramentos de CH_2 a 2921 e 2849 cm^{-1} , juntamente com a deformação angular do mesmo grupo 1468 cm^{-1} [152]. A faixa de 960 cm^{-1} é atribuída ao alongamento de Si-O dos grupos silanol e também à presença de água fisicamente adsorvida na superfície do material. A calcinação eliminou as bandas surfactantes concomitantemente ao aumento das bandas atribuídas ao silanol e à água, uma vez que a superfície fica disponível para interação com moléculas de água adicionais.

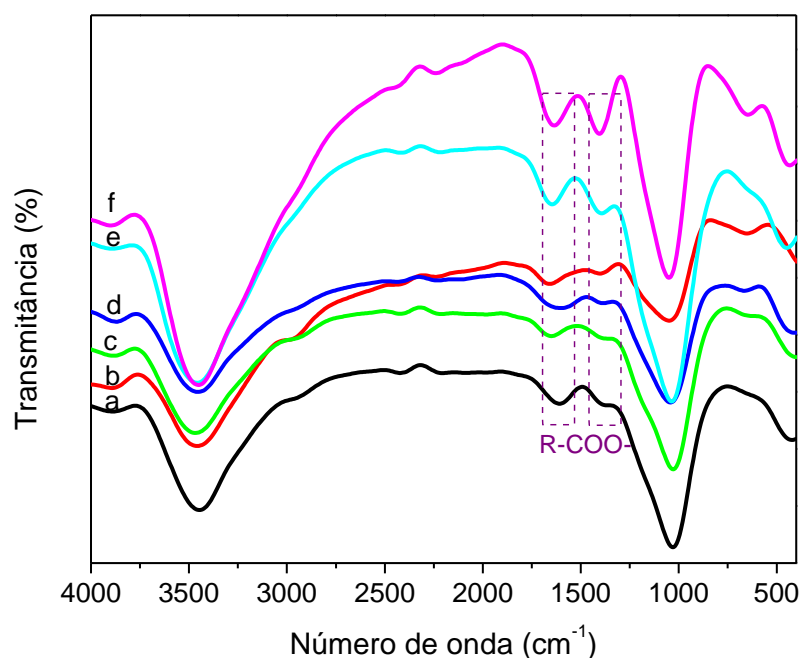
Bandas de APTS entre 3700 e 3100 cm^{-1} atribuídas ao estiramento de OH e NH [153] podem ser incluídas nos espectros de sílicas funcionalizadas (FMS, FMS1 e FMS4) (Figura 20(B)). A deformação angular das ligações N-H em aminas primárias e o alongamento da ligação C-N foram evidenciados pela banda de baixa intensidade em 1437 cm^{-1} e 1528 cm^{-1} para FMS1 e FMS4, respectivamente.

Figura 20. Espectros de absorção na região do infravermelho das sílicas mesopórosas MS (a), MS1(b), MS2 (c), MS3 (d) e MS4 (e) (A); e FMS (a), FMS1 (b) e FMS4 (c) (B) em KBr.



Os espectros de FTIR para amostras MS/QD, MS1/QD, MS4/QD, FMS/QD, FMS1/QD e FMS4/QD (Figura 21) mostram as vibrações atribuídas ao ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), indicativo da formação de nanocristais de CdTe, juntamente com algumas alterações na intensidade e largura das bandas de sílica. Em geral, os espectros de FTIR mostram apenas bandas atribuídas aos QDs. Bandas de 2962 cm^{-1} (estiramento assimétrico $-\text{CH}_2$), a $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ e 1400 cm^{-1} (alongamentos assimétricos e simétricos de carboxilato, respectivamente), bem como bandas próximas a $2600\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$ (vibrações S-H) evidencia a formação de nanopartículas [154].

Figura 21. Espectros de absorção na região do infravermelho dos híbridos MS1/QD (a), FMS1/QD (b), MS4/QD (c), FMS4/QD (d), MS/QD (e) e FMS/QD (f) em KBr.



Os espectros de infravermelho das amostras HDL e HDL/QD (Figura 22 a) são semelhantes entre si devido à prevalência de bandas de HDL. A ampla e intensa faixa em $3481\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao alongamento de OH proveniente de moléculas de água extrínsecas, bem como grupos hidroxila intra

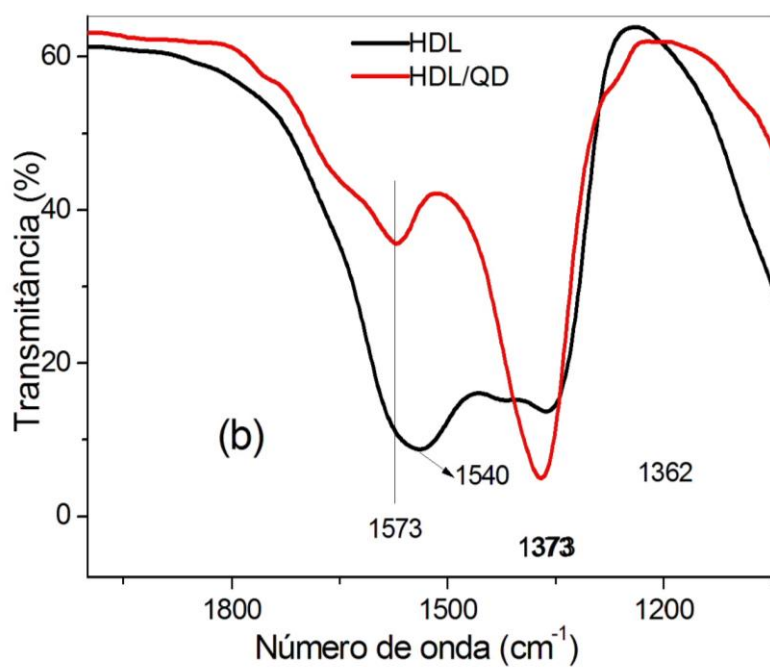
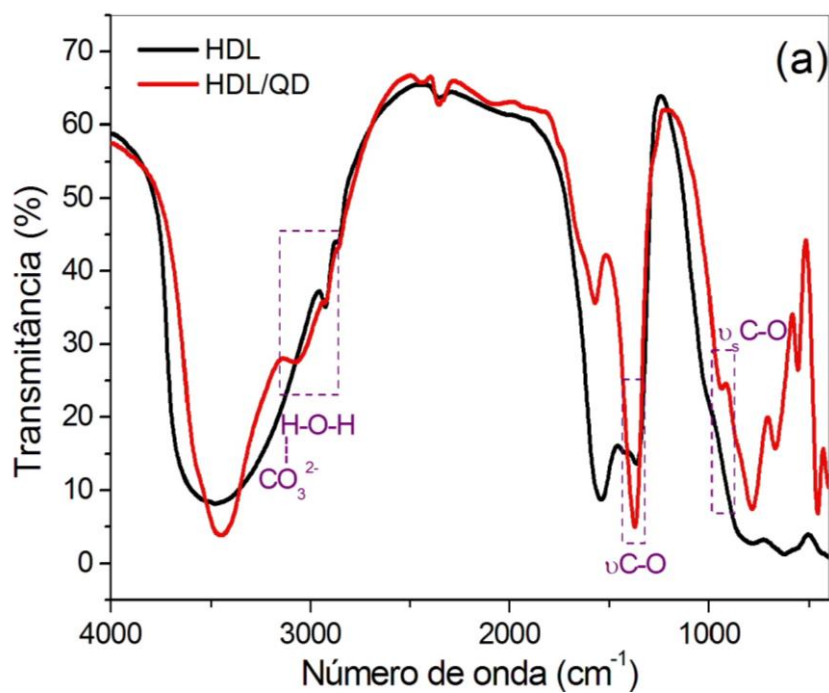
e interlamelares. Bandas de 3075-2925 cm^{-1} são típicas de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o ânion carbonato, enquanto vibrações entre 1572 e 1537 cm^{-1} são devidas ao modo de flexão da molécula de água. Bandas de 1431-1371 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento de C-O dos ânions CO_3^{2-} .

Uma característica interessante é que a banda de 1371 cm^{-1} é mais forte para o híbrido HDL/QD do que para a HDL, sugerindo uma reorganização dos ânions CO_3^{2-} devido à absorção de nanocristais de CdTe. Um ombro a 933 cm^{-1} foi melhor definido no espectro do material híbrido, evidenciando que o modo simétrico de estiramento do íon carbonato foi provavelmente ativado por perda de simetria [150].

As bandas em 813-785 cm^{-1} correspondem à deformação fora do plano de íons carbonato. Bandas na faixa de 669-455 cm^{-1} referem-se aos modos de vibração O-M-O, M-O-M e M-OH (em que M é Mg ou Al). Os modos de estiramento de Cd-Te são esperados perto de 170 cm^{-1} , fora da região observada [155, 156]. Evidências da presença de nanocristais de CdTe com cobertura MPA são sugeridas na Figura 22 b.

O espectro de HDL mostra bandas a 1540 e 1362 cm^{-1} e, após a formação de CdTe, as intensidades relativas mudam significativamente e ambas as bandas mudam para posições próximas dos valores descritos para as bandas de MPA. Em um trabalho anterior [51], sintetizamos nanocristais de CdTe recobertos com MPA *in situ* na sílica mesoporosa MCM-41 e observamos bandas relacionadas a MPA no espectro de FTIR do material híbrido a 1560 e 1400 cm^{-1} (atribuído respectivamente ao alongamento assimétrico e simétrico de COO).

Figura 22. a) Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de HDL e HDL/QD; b) aproximação da região dentro do retângulo em (a) em KBr.

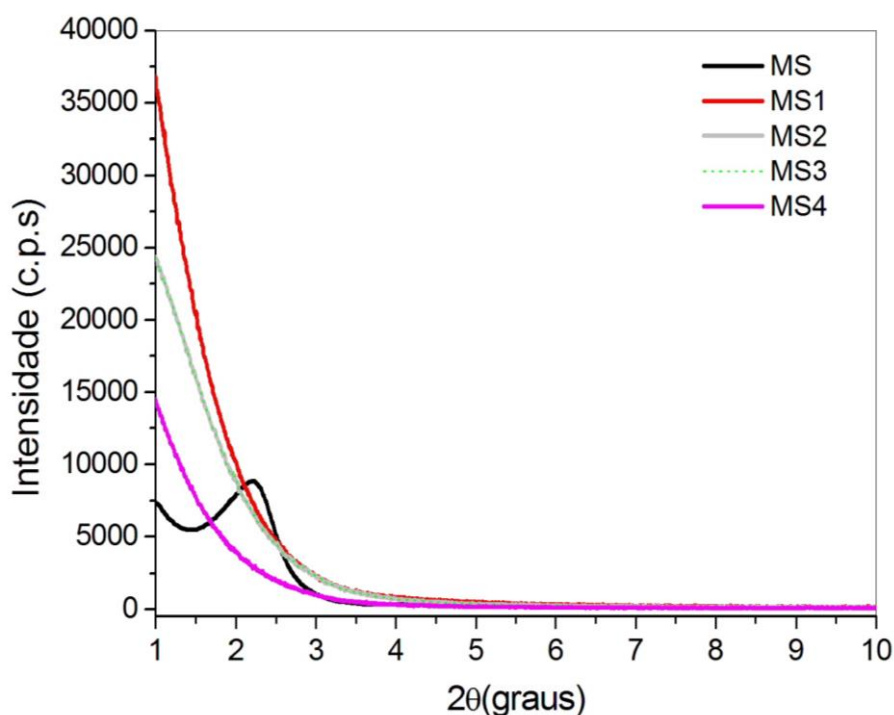


4.3 Difração de raios X (DRX)

Em geral, as sílicas mesoporosas apresentam picos com intensidades cristalográficas características de sua estrutura porosa na região de 2θ de $0,5^\circ$ a $5,0^\circ$ [157].

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras MS, MS1, MS2, MS3 e MS4 podem ser encontrados na Figura 23. Os dados de DRX para amostra MS apresentam somente um pico de reflexão em $2\theta = 2,22^\circ$ correspondente à difração do plano (100), indicando a formação da estrutura HMS (Sílica Mesoporosa Hexagonal) [158, 159]. Para as amostras MS 1, 2, 3 e 4, por outro lado, não foram observados picos cristalográficos na região de baixo ângulo, indicando a ausência de mesoestrutura ordenada.

Figura 23. Difratogramas de raios X em baixo ângulo das amostras MS, MS1, MS2, MS3 e MS4.



Nas matrizes mesoporosas, os nanocritais podem ser formados na superfície porosa como também em seus canais. Assim, a disponibilidade de área e a forma dos canais presentes nas matrizes de sílica irão influenciar

sobremaneira na formação das partículas de CdTe. Padrões de DRX em regiões acima de 10° também foram medidos e a presença de nanocristais de CdTe não é adequadamente evidenciada, devido aos seguintes fatores: i) Padrões de DRX para nanocristais são de baixa intensidade como resultado do tamanho e concentração de defeitos (no entanto, esta técnica é comumente usada para caracterização de nanocristais, pois o perfil típico confirma a presença de nanopartículas cristalinas); uma larga banda da sílica mesoporosa é observada na mesma região dos picos de CdTe, tornando difícil a observação clara dos picos de CdTe. O difratograma apresentado na Figura 24 é representativo e mostra apenas a região amorfa da sílica mesoporosa MS4. Entretanto, as medições dos espaçamentos dos planos na imagem HRTEM da amostra MS4/QD (Figura 25) levam a valores de 3,55 Å e 2,18 Å, atribuídos a CdTe wurtzita.

Figura 24. Difratograma de raios X na região de alto ângulo da amostra MS4.

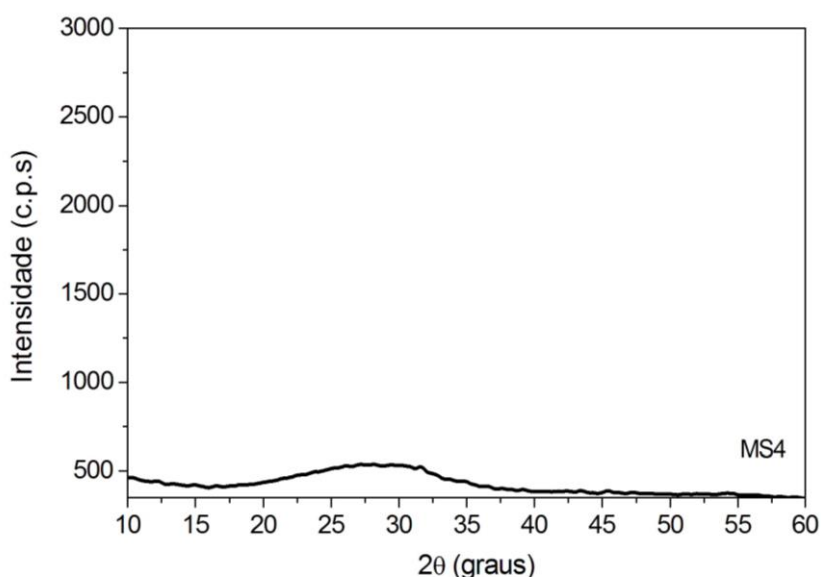
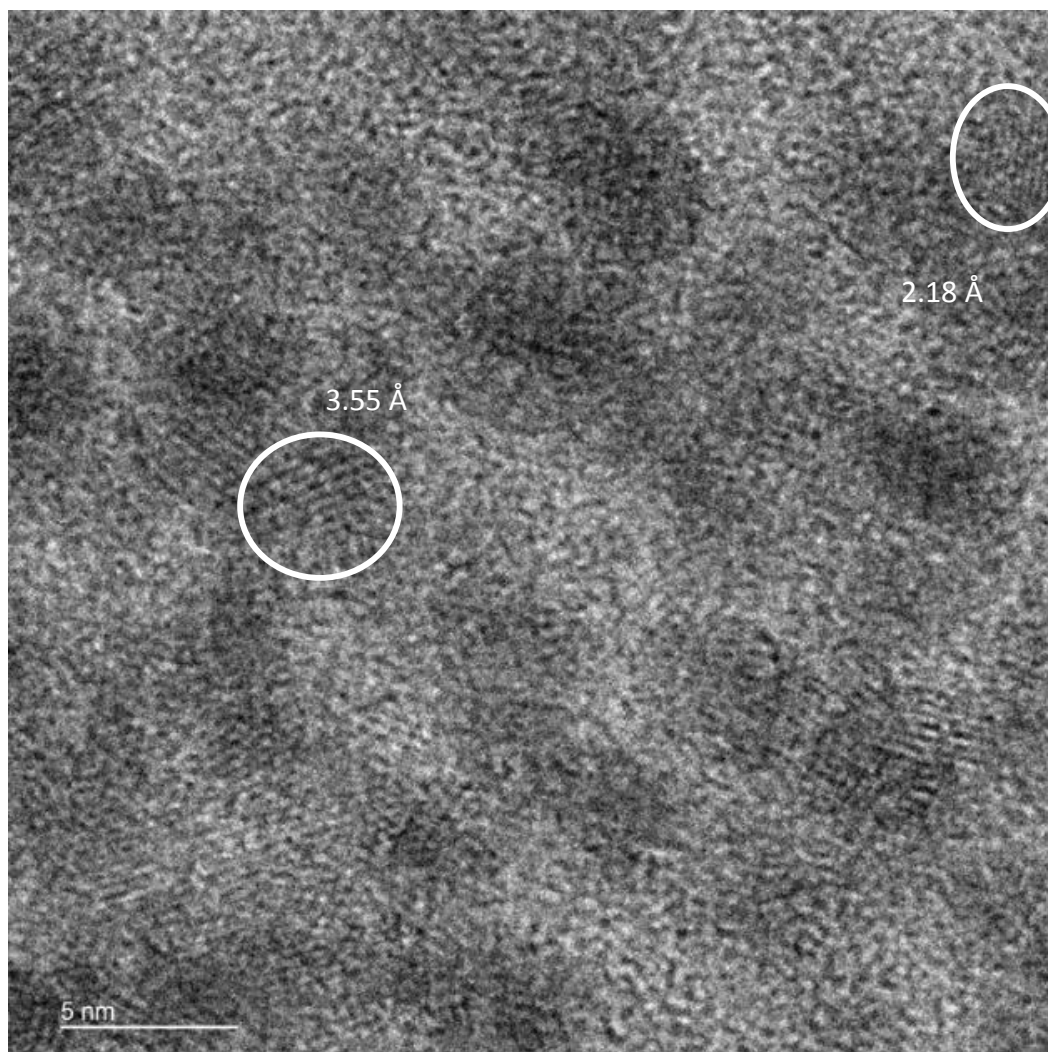


Figura 25. Imagem HRTEM da amostra MS4/QD mostrando os espaçamentos d medidos, atribuídos a (101) e (103) perto de 3,52 Å e 2,11 Å, que são os valores padrão para CdTe wurtzita.



Os difratogramas de raios X obtidos para amostras de HDL e HDL/QD podem ser encontrados na Figura 26. Os dados de DRX para amostra HDL mostram picos em $2\theta = 11,62^\circ$, $23,37^\circ$, $34,87^\circ$, correspondentes aos planos (003), (006) e (009) e características da estrutura de materiais do tipo hidrotalcita [105]. Não foram observados desvios nas posições dos picos cristalográficos da HDL após a deposição de CdTe, sugerindo que a maioria dos nanocristais foram formados na superfície externa, embora a presença de partículas nas regiões interlamelares não possa ser descartada. Finalmente, a presença de uma reflexão fraca a $2\theta = 23,37^\circ$ sugere a formação da fase wurtzita do CdTe [160].

Os picos adicionais dos nanocristais de CdTe não puderam ser claramente identificados devido à intensidade dos picos cristalográficos da HDL. Para confirmar a presença de CdTe, foi realizada uma medição dos espaçamentos dos planos dos nanocristais a partir da imagem do HRTEM (Figura 27), que indica uma estrutura cristalina wurtzita [106].

Figura 26. Difratomogramas de raios X das amostras de HDL e HDL/QD. Difratomogramas inseridos evidenciam a região da mudança da linha de base cristalográfica entre HDL e HDL/QD.

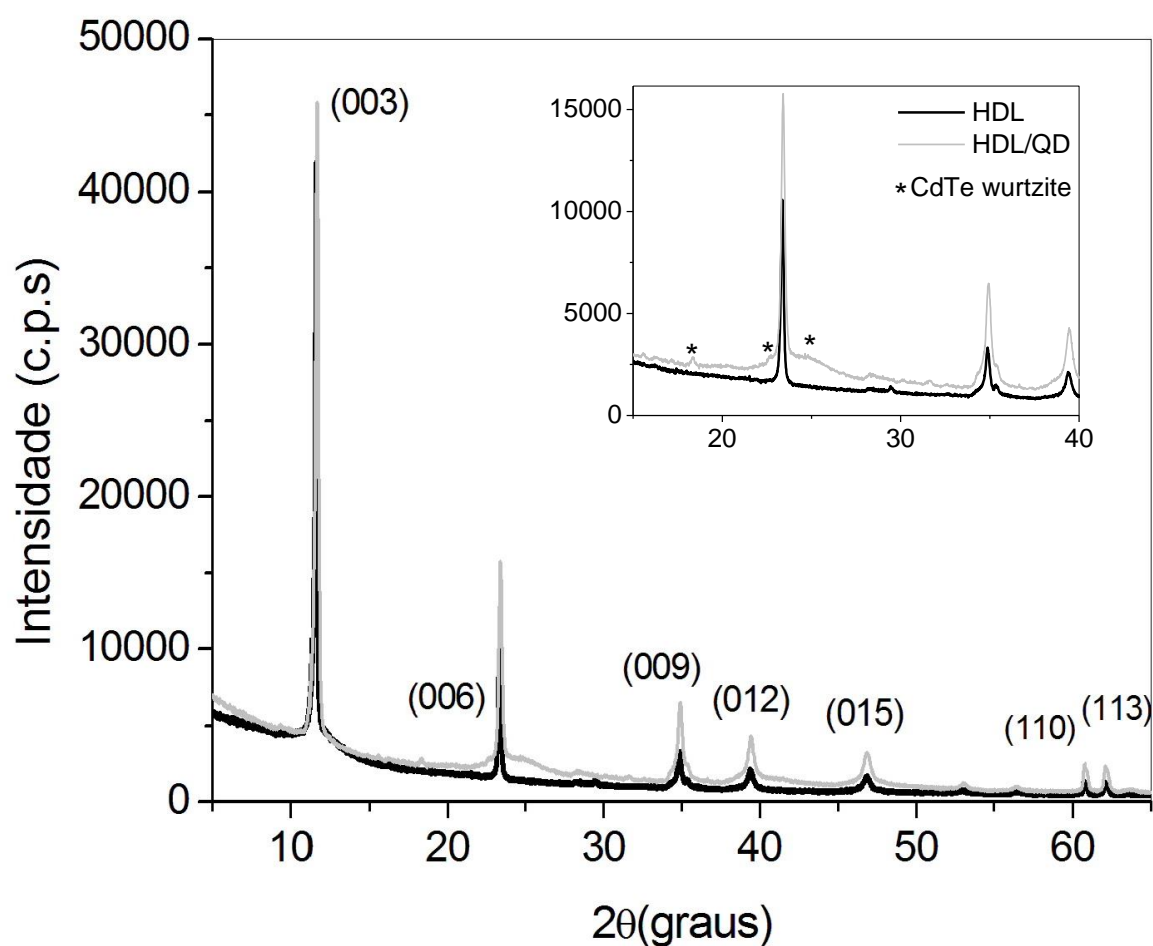
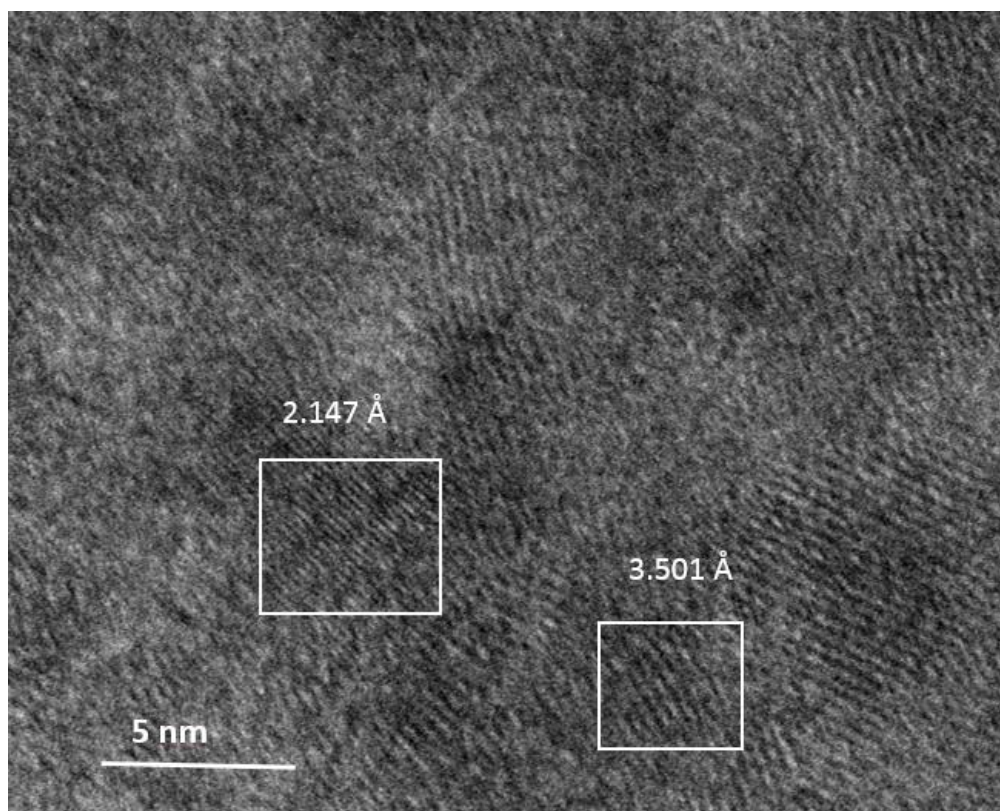


Figura 27. Imagem de HRTEM do material híbrido HDL/CdTe mostrando os espaçamentos d medidos, atribuídos a (101) e (103) perto de 3,52 Å e 2,11 Å, respectivamente, que são os valores padrão para CdTe wurtzita.



4.4 Espectroscopia de Emissão Fluorescente e Espectroscopia de Absorção no ultravioleta e visível (UV-vis)

Um dos desafios na obtenção de nanopartículas monodispersas é controlar o seu crescimento e, concomitantemente, impedir a agregação das partículas. A estrutura das matrizes inorgânicas é ideal para o crescimento de nanopartículas de semicondutores, pois o ambiente nanométrico dificulta as aglomerações partícula-partícula. A matriz funciona como uma peneira de partículas e o diâmetro do poro ditará o tamanho das nanopartículas de CdTe a serem formadas [100].

Os espectros de fotoluminescência (Figura 28) das amostras MS/QD, MS1/QD, MS4/QD, FMS/QD, FMS1/QD e FMS4/QD apresentam bandas máximas de emissão que variam entre 436 nm e 590 nm (Tabela 7). Observou-se um deslocamento da banda emissão máxima para maiores energias (*blue shift*) para nanocristais crescidos em matrizes com menores áreas superficiais e diâmetro de poros, como FMS1/QD, em comparação àquelas formadas em matrizes com poros maiores. O deslocamento da banda de emissão pode estar relacionado à formação de nanocristais menores, como previsto pelo chamado efeito de confinamento quântico de semicondutores nanométricos [3]. Em síntese, quando este efeito ocorre, a energia de *band gap* aumenta com a diminuição do tamanho do nanocristal. Assim, a banda de emissão atribuída à recombinação radiativa do elétron-buraco é deslocada para comprimentos de onda mais curtos. Em geral, nanocristais de CdTe confinados emitem cores de verde a vermelho, enquanto os nanocristais de CdTe com emissão no azul são raramente obtidos. Além disso, as condições de síntese podem ser ajustadas para garantir uma taxa muito baixa de crescimento de cristais, limitando o crescimento de núcleos nos estágios iniciais após a nucleação [161].

Apesar de ter sido observada uma tendência geral, houve algumas flutuações no efeito das propriedades texturais na emissão de CdTe, uma vez que a correlação não foi tão clara quanto à observada entre as propriedades texturais e o diâmetro do nanocristal (medido a partir das imagens das microscopias de transmissão, Figura 33, ver discussão adiante). A falta de ordenamento a longo alcance nas mesoestruturas pode ter contribuído para esse

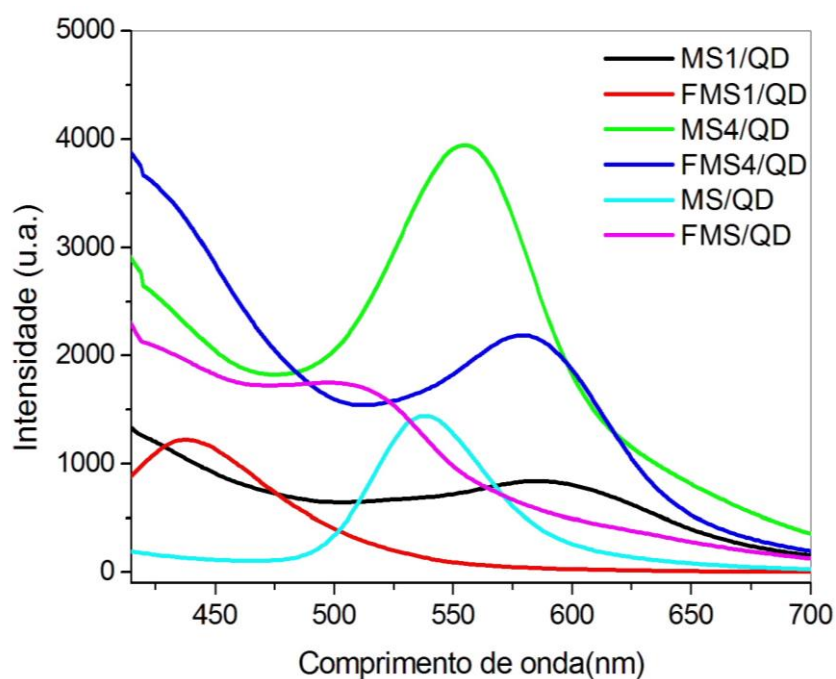
comportamento, pois para as amostras MS/QD e FMS/QD, que contém pelo menos um plano de reflexão (100) indicativo de uma simetria hexagonal, as intensidades e posições das bandas são consistentes com áreas de superfície e diâmetros de poros.

Tabela 7. Valores dos máximos de emissão dos híbridos a partir dos espectros de fotoluminescência.

Amostras	Máximo de emissão*
MS1/QD	590 nm
FMS1/QD	436 nm
MS4/QD	555 nm
FMS4/QD	580 nm
MS/QD	540 nm
FMS/QD	501 nm

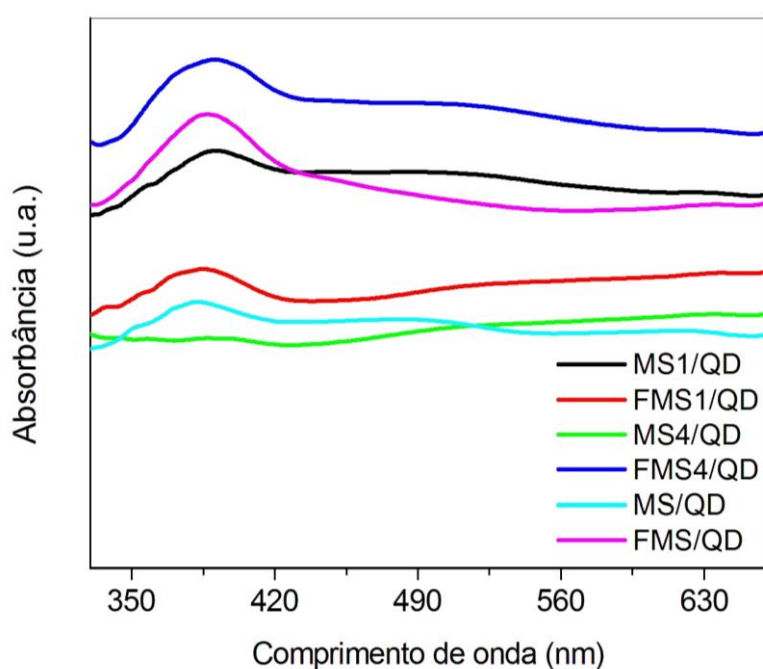
* $\lambda_{exc}=365$ nm

Figura 28. Espectros de fotoluminescência dos híbridos MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD, MS/QD e FMS/QD.



Diferenças significativas nas posições e nas formas das bandas foram observadas nos espectros de absorção (Figura 29) das diferentes amostras. As fortes absorções ocorridas na faixa de 350 a 700 nm também estão relacionadas à presença de alta densidade de estado, típica desses materiais [3]. No presente trabalho, nanocristais de CdTe fortemente emissores foram obtidos com boa estabilidade sob condições ambientais e com tamanhos provavelmente abaixo dos valores reportados para amostras sintetizadas em meio aquoso.

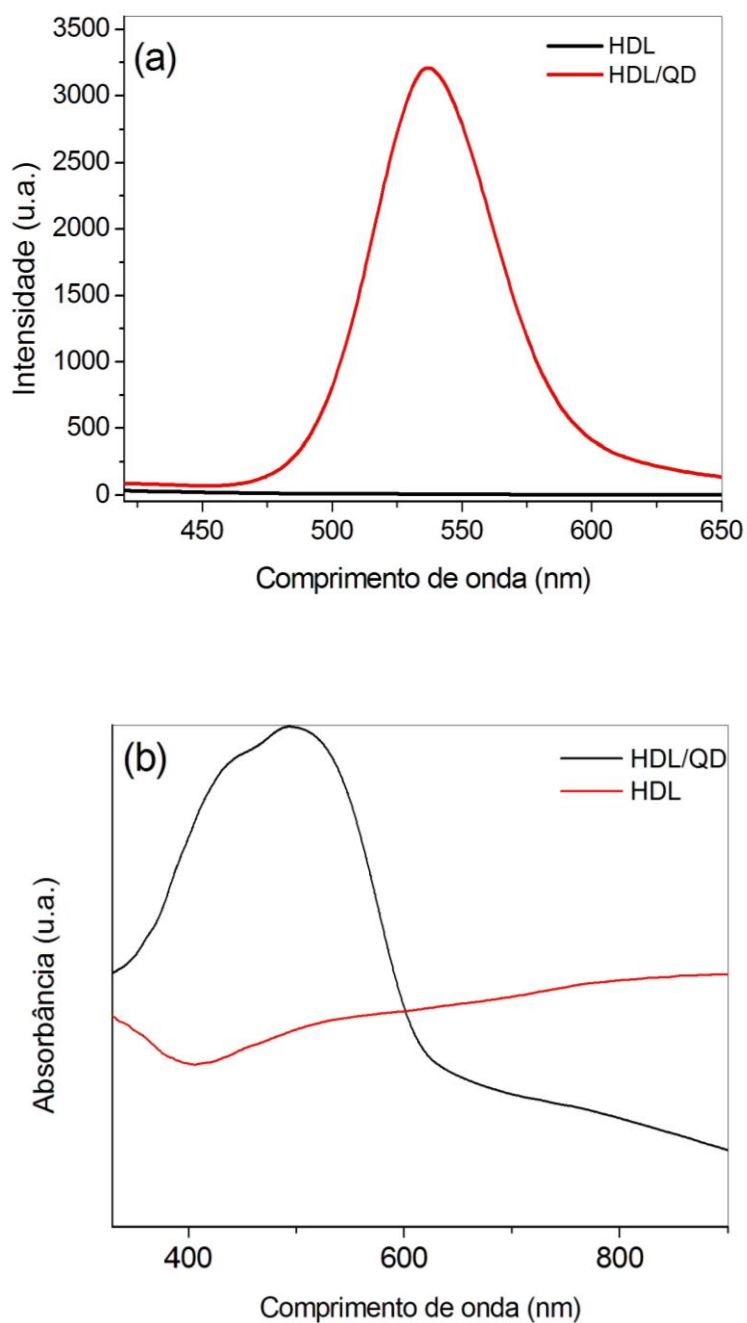
Figura 29. Espectros de absorção de reflectância difusa dos híbridos MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD, MS/QD e FMS/QD.



Os espectros de fotoluminescência para amostras de HDL e HDL/QD são mostrados na Figura 30 (a). A HDL não possui propriedades de luminescência, enquanto a HDL/QD mostra uma faixa de emissão centrada em 537 nm, atribuída à recombinação radiativa de pares de elétrons-buracos formados na fotoexcitação de elétrons. A largura à meia altura (FWHM) foi de 57,6 nm, consistente com a recombinação do éxciton. A banda observada é deslocada para uma região de maior energia quando comparada com o CdTe *bulk* (841 nm) e evidencia a presença de nanocristais, como previsto, pelo chamado efeito de

confinamento quântico [162]. O espectro de absorção UV-Vis da amostra HDL/QD (Figura 30 (b)) mostra uma faixa larga e assimétrica de 330 - 620 nm, que é típica de uma mistura de nanocristais com diferentes tamanhos.

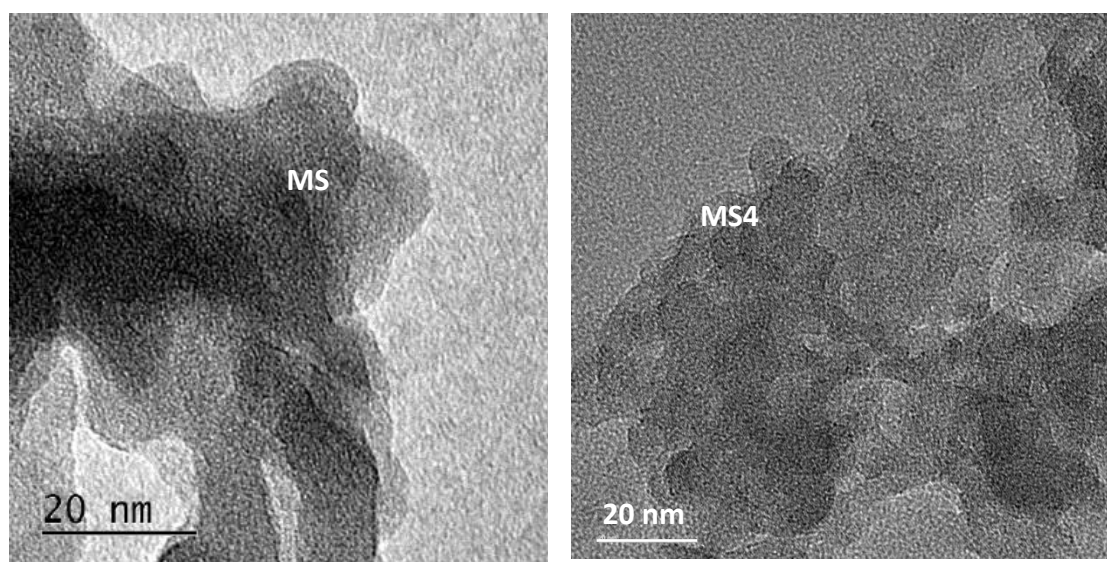
Figura 30. Espectros de fotoluminescência (a) e espectros de absorção de reflectância difusa (b) das amostras de HDL e HDL/QD.

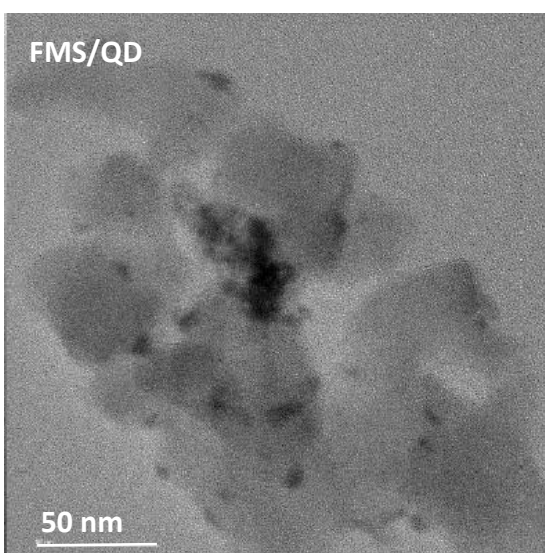
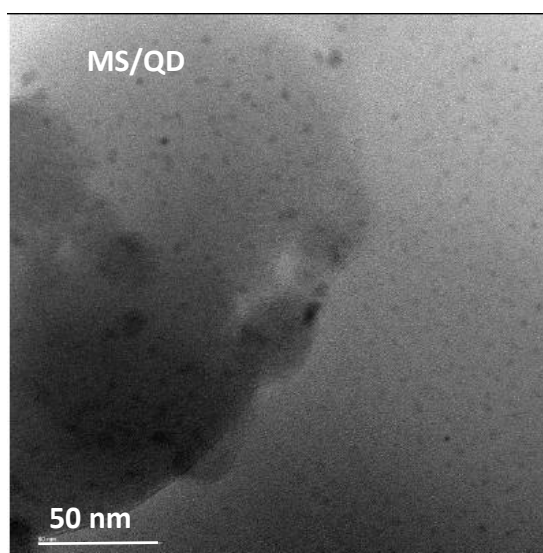
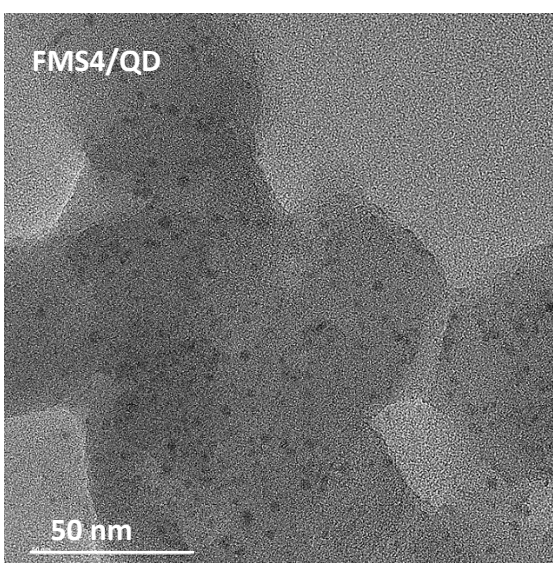
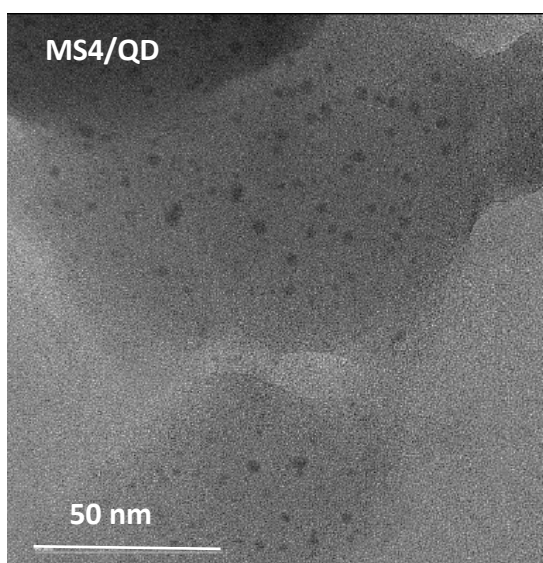
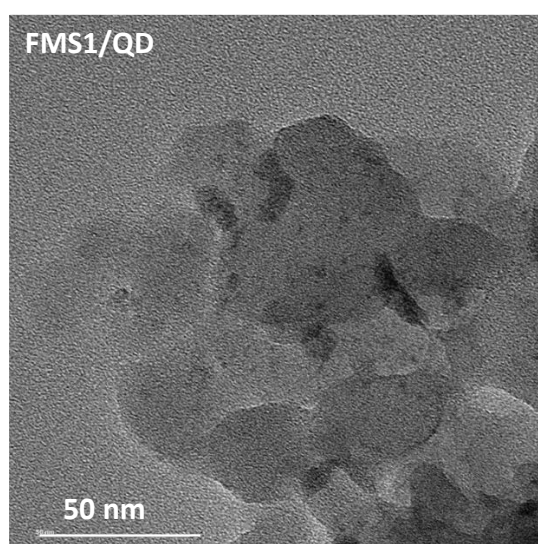
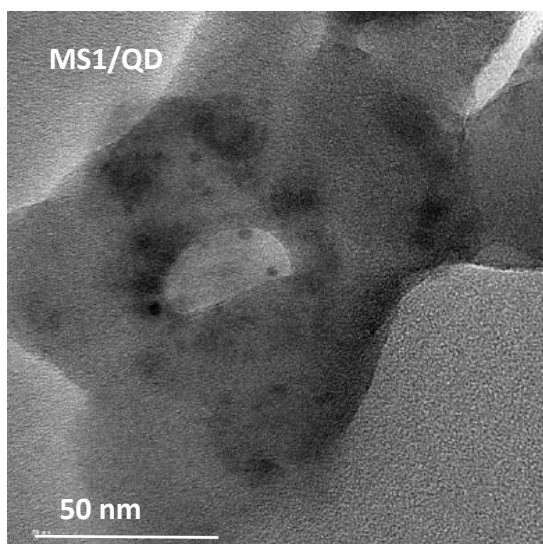


4.5 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das sílicas mesoporosas (Figura 31) é caracterizada pela presença de poros tridimensionais distribuídos aleatoriamente, típicos de sílica mesoporosa hexagonal, descritos na literatura como buracos de minhoca ou esponja [163]. Observa-se que as morfologias das amostras MS e MS4 são semelhantes e, embora o padrão de DRX de baixo ângulo do MS mostre a estrutura típica do HMS, nenhum canal ordenado é esperado nas imagens de MET, pois esse material tem ordenamento de curto alcance. A presença de nanocristais de CdTe crescidos nas superfícies das sílicas pode ser observada na forma de partículas esféricas com contraste eletrônico distinto, fazendo com que as partículas pareçam mais escuras. Não foram observados sinais de agregação de CdTe para as amostras MS/QD e MS4/QD, que exibiram as maiores áreas superficiais, bem como as emissões mais intensas. As partículas de CdTe nas amostras FMS, MS1 e FMS1 foram claramente agregadas, sugerindo que esse comportamento pode ser um efeito das áreas superficiais inferiores.

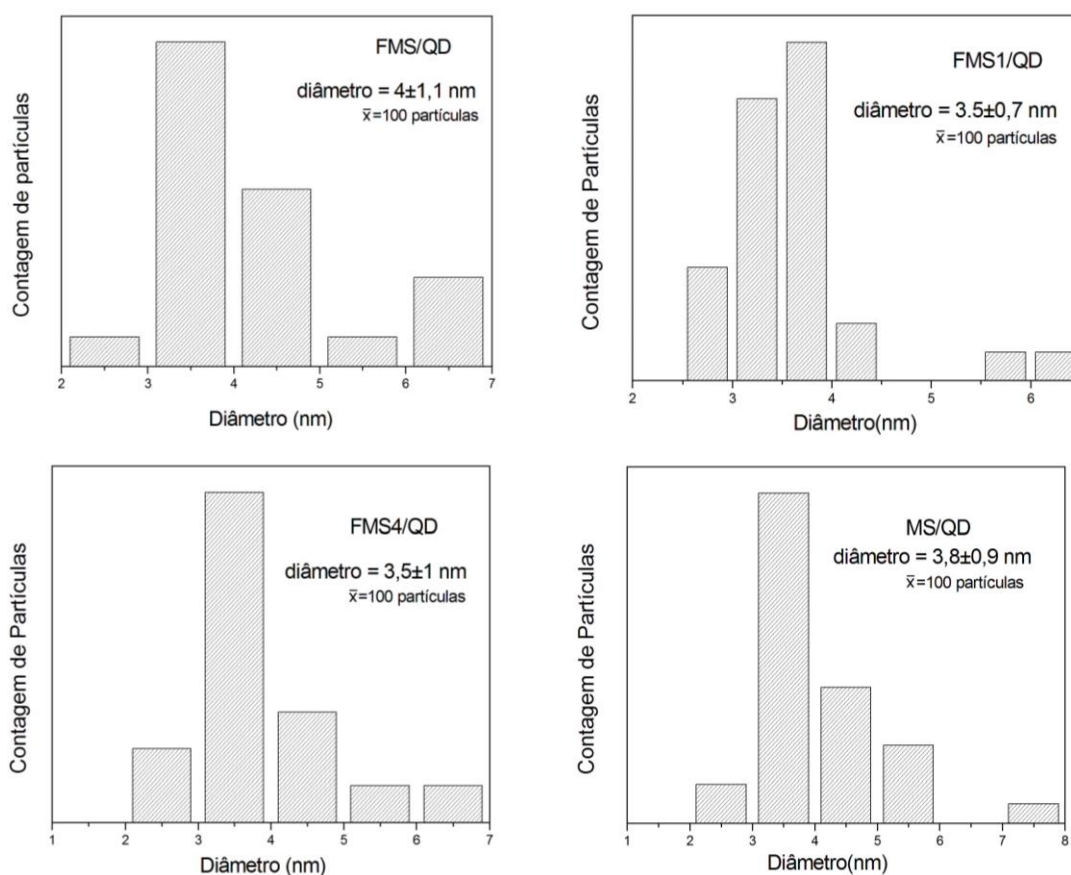
Figura 31. Imagens de MET dos materiais of MS, MS4, MS1/QD, FMS1/QD, MS4/QD, FMS4/QD, MS/QD e FMS/QD.





Os histogramas mostrando a distribuição dos diâmetros de CdTe foram construídos a partir das medidas de tamanho dos nanocristais (Figura 32), evidenciando que existem diferenças nos diâmetros médios das partículas e na dispersão de tamanho em torno desse valor médio, quando diferentes amostras de sílica foram utilizadas como suporte. No entanto, quando as propriedades texturais são plotadas juntamente com o diâmetro médio do nanocristal (Figura 33), ficou notório que existe uma forte correlação entre o diâmetro do CdTe e as propriedades texturais, particularmente a área de superfície: o diâmetro do CdTe diminuiu à medida que a área aumentou e vice-versa. Isso evidencia que a escolha da matriz auxilia no controle do diâmetro médio do CdTe.

Figura 32. Histogramas de distribuição de diâmetros de CdTe, medidos a partir de imagens TEM, para diferentes amostras.



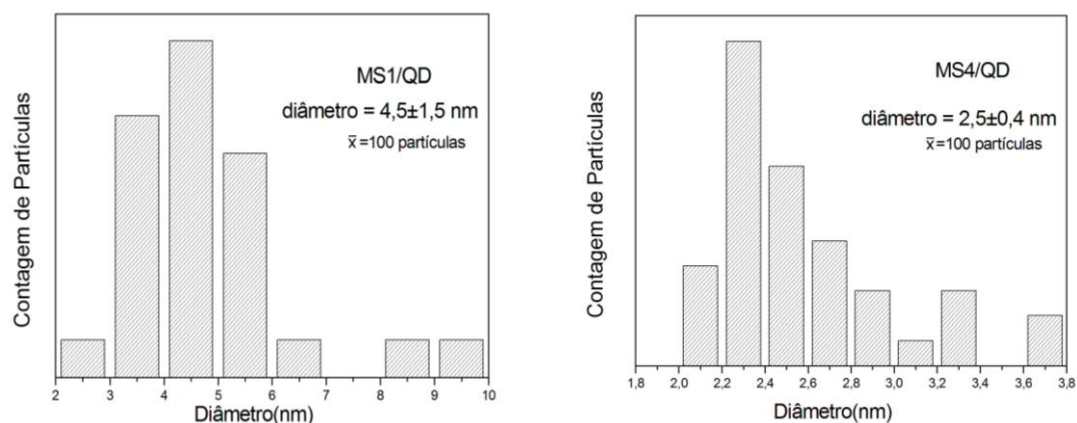
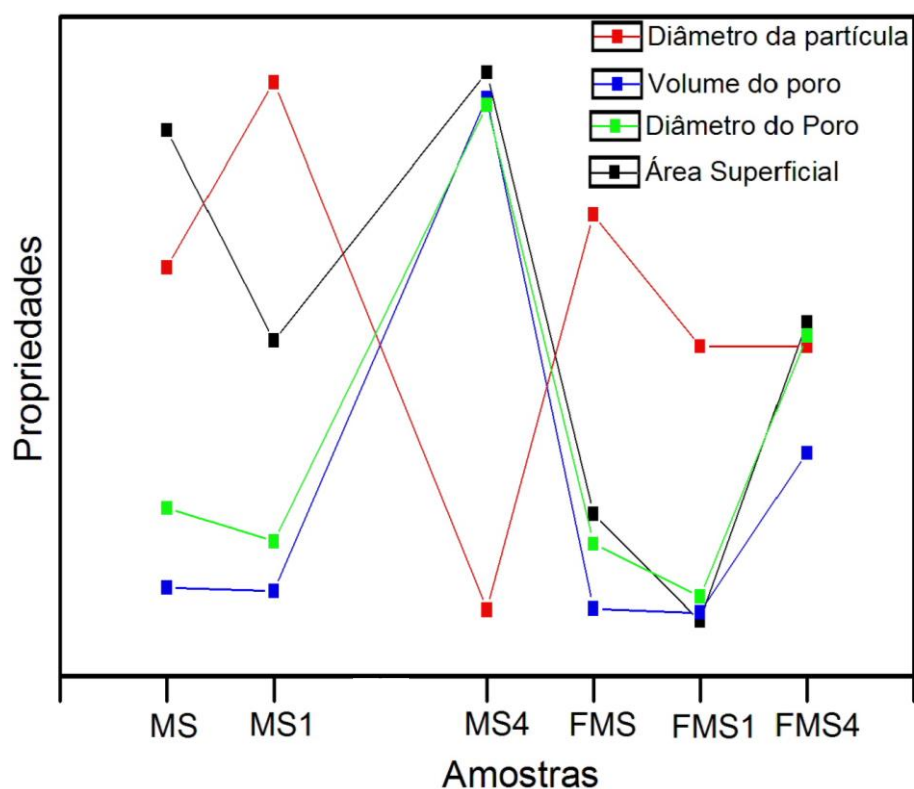
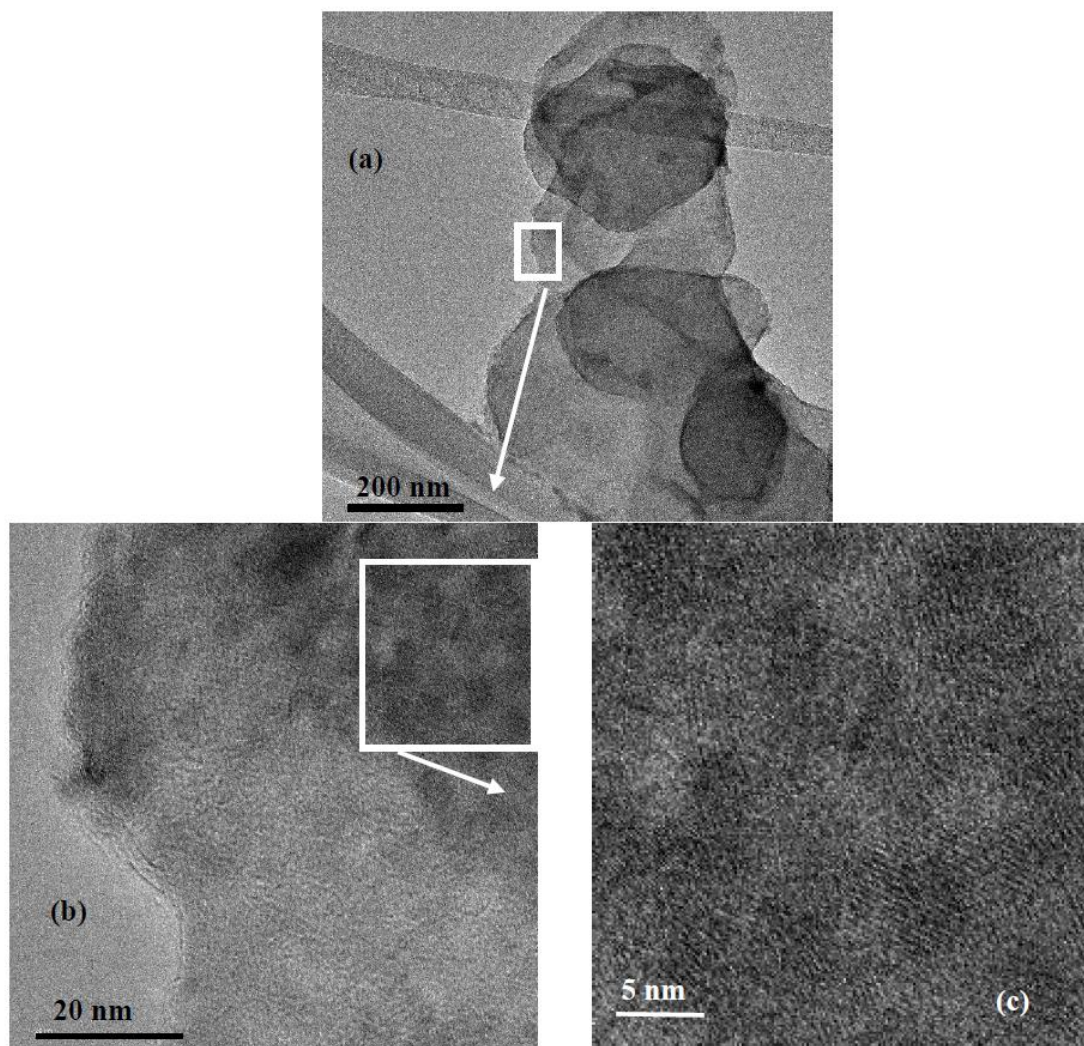


Figura 33. Comportamento dos valores das propriedades texturais dos suportes e diâmetros de nanocristais de CdTe para diferentes amostras.



Imagens de MET da amostra HDL/QD (Figura 34 a-c) mostram a típica morfologia das partículas da matriz de HDL (34 a). As bordas das partículas em maiores magnificações (b, c) mostram a presença de partículas quase esféricas com contraste eletrônico distinto, com franjas indicativo do caráter cristalino das nanopartículas cujos diâmetros são inferiores a 5 nm.

Figura 34. Imagens de MET (a-c) da amostra HDL/QD com diferentes ampliações. a) vista expandida mostrando partículas de HDL; b, c) aproximação da região, conforme indicado pelas demarcações retangulares.

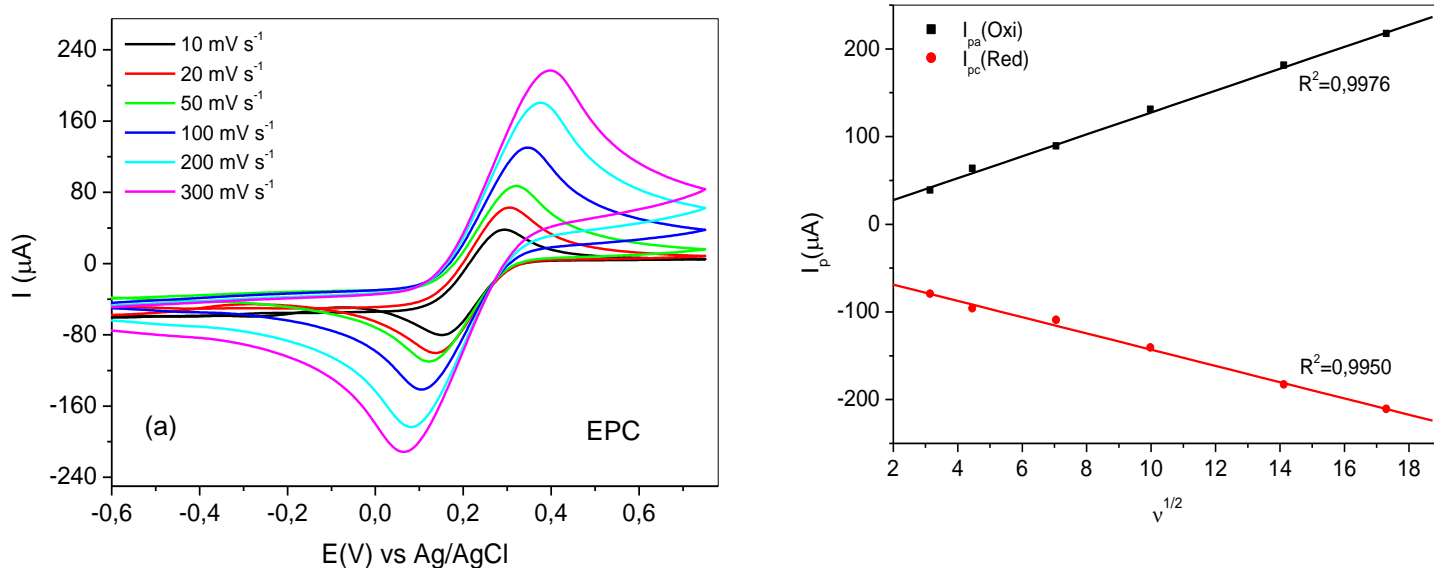


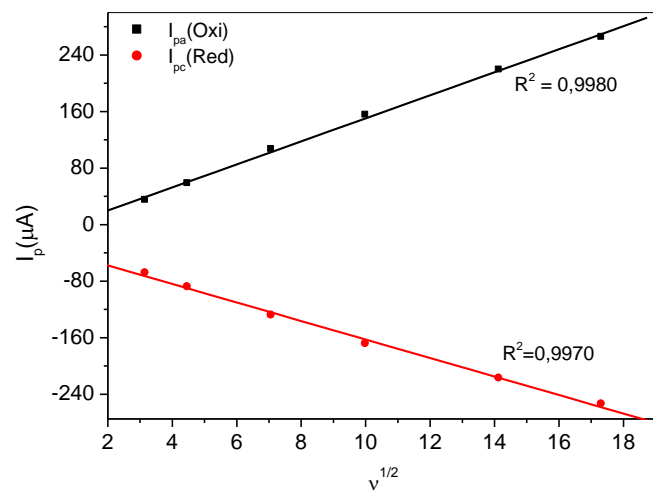
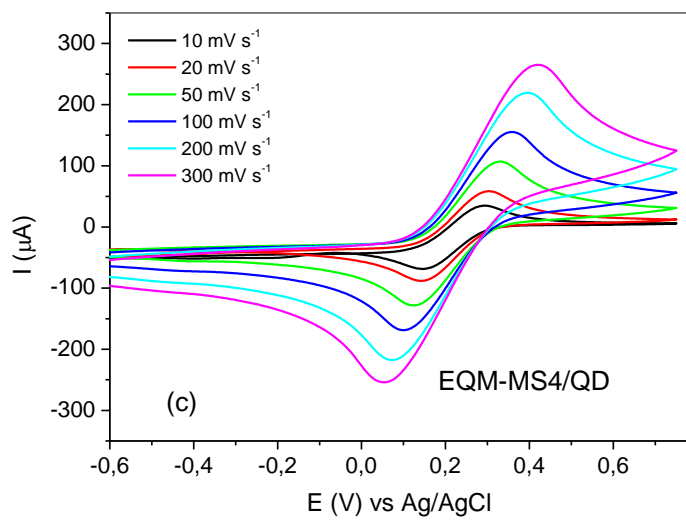
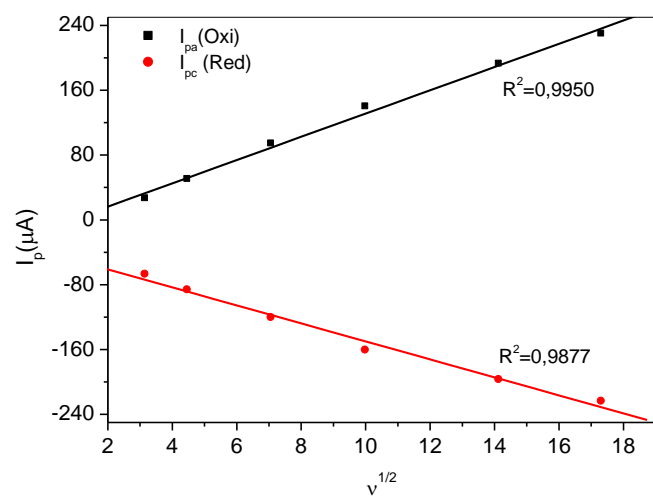
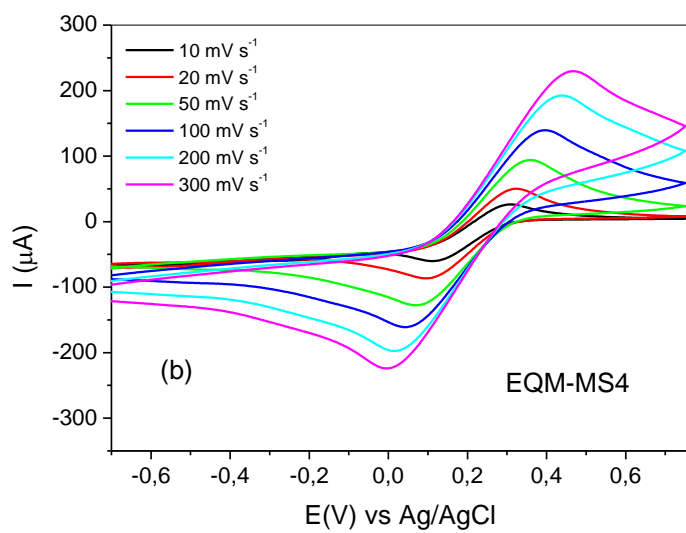
5 Caracterização e aplicação eletroquímica

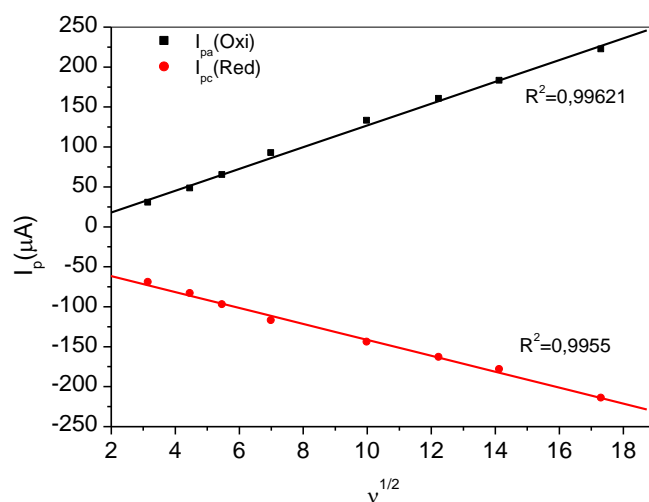
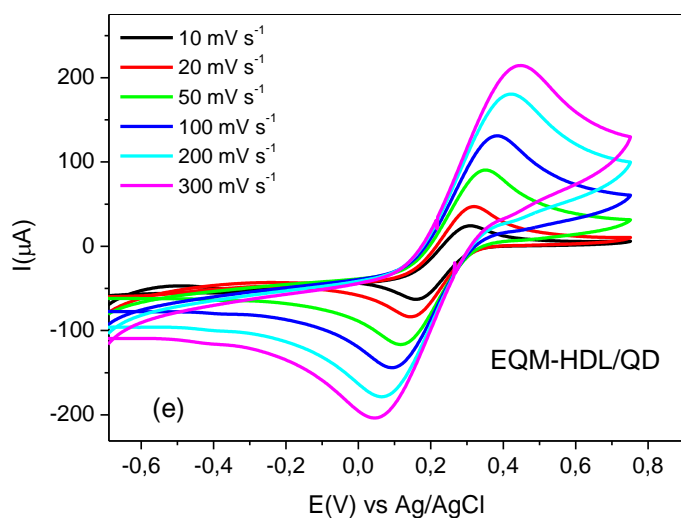
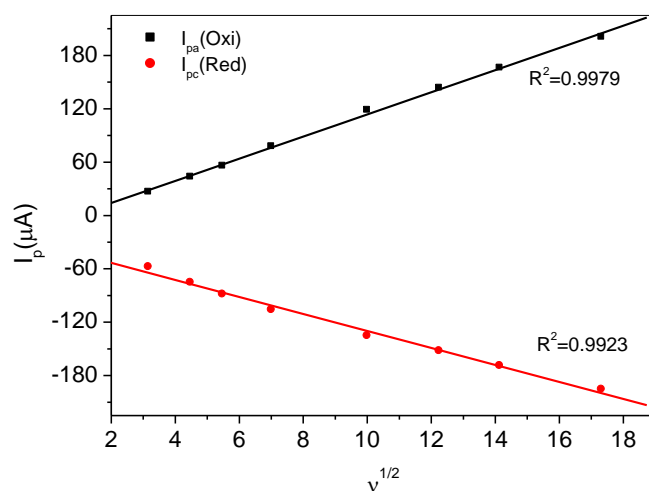
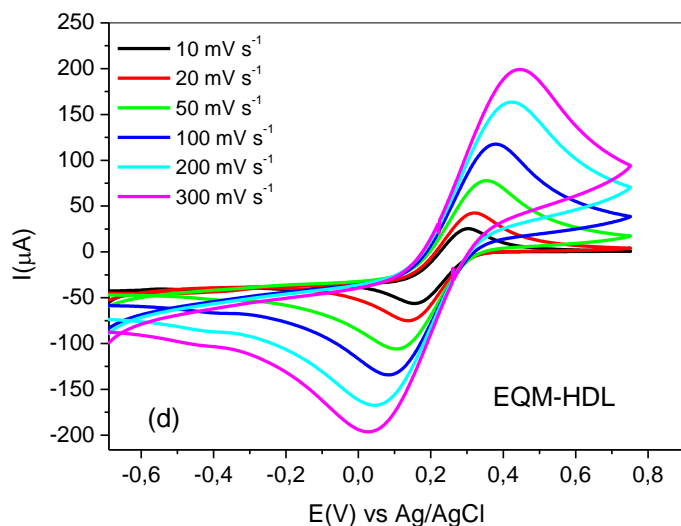
5.1 Comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho em solução de Ferri-Ferro.

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) e de pasta de carbono quimicamente modificado (EQMs) com os materiais híbridos sintetizados foram avaliados por voltametria cíclica na presença de uma solução 50 mmol L⁻¹ K₃Fe(CN)₆, em 0,10 mol L⁻¹ de KCl, para analisar as propriedades de transferência de elétrons dos diferentes tipos de modificantes. A Figura 35 mostra os perfis dos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de pasta de carbono e na presença de modificante variando à velocidade de 10 a 300 mV s⁻¹.

Figura 35. Voltamogramas cíclicos de K₃Fe(CN)₆ (50 mmol L⁻¹) em 0,1 mol L⁻¹ KCl e gráficos de I_p versus $v^{1/2}$, obtidos para o EPC (a), EQM-MS4 (b), EQM-MS4/QD (c), EQM-HDL(d) e EQM-HDL/QD(f) a 10, 20, 50, 100, 200 e 300 mV s⁻¹.







Comparando os voltamogramas cíclicos é observado que os eletrodos de pasta de carbono (EPC) e pasta de carbono modificados (EQM-MS4, EQM-MS4/QD, EQM-HDL e EQM-HDL/QD) apresentaram resposta eletroquímica. É possível verificar que com o aumento da velocidade de varredura há pequenos deslocamentos dos picos de oxidação para regiões mais positivas e os de redução para potenciais mais negativos e uma consequente variação entre os potenciais de picos anódicos e catódicos.

O eletrodo EQM-MS4 (Figura 35 b) apresentou picos redox mais alargados e separados comparado aos perfis dos pares redox do eletrodo EQM-

MS4/QD (Figura 35 c), indicando uma menor condutividade no processo de transferência de elétrons [164]. A comparação entre os voltamogramas cíclicos para o EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD para a velocidade de 20 mV s^{-1} mostraram valores de ΔE_p de 0,16 V, 0,22 V e 0,15 V para os eletrodos de EPC, EQM-MS4 E EQM-MS4/QD, respectivamente.

Analisando a Figura 35 (a, b, c), observa-se que a corrente de pico anódico (I_{pa}) e corrente de pico catódico (I_{pc}) variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando uma transferência de massa controlada por difusão [165].

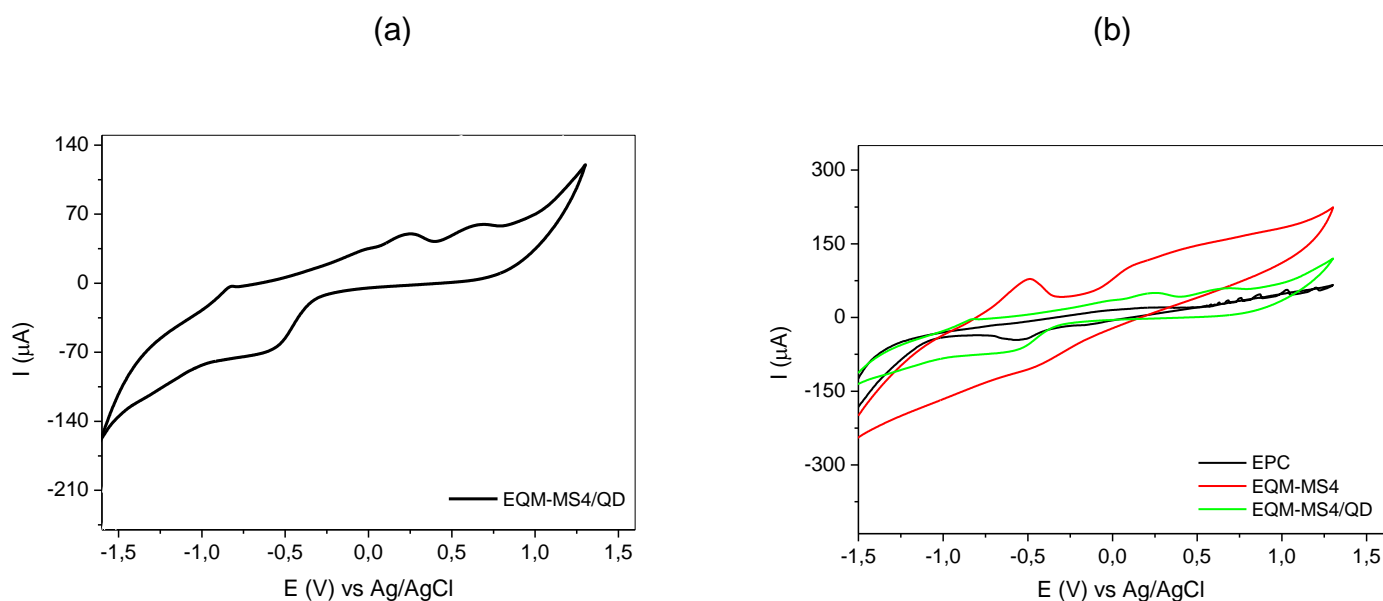
A Figura 35 (d, e) apresentam os voltamogramas cíclicos e os gráficos de I_p versus $v^{1/2}$ para os eletrodos EQM-HDL, EQM-HDL/QD. Os voltamogramas cíclicos para os eletrodos quimicamente modificados EQM-HDL e EQM-HDL/QD mostram similaridades nos perfis dos picos de oxidação e redução. O eletrodo EQM-HDL/QD exibiu valor de ΔE_p de 0,16 V, enquanto o eletrodo EQM-HDL/QD apresentou um ΔE_p de 0,19 V na velocidade de 20 mV s^{-1} . Os gráficos de corrente de pico anódico (I_{pa}) e corrente de pico catódico (I_{pc}) variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que o processo é controlado por difusão.

5.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de trabalho

As técnicas eletroquímicas podem analisar informações qualitativas e mecanismos de reação de reações redox, monitorando a corrente, intensidade e posição dos potenciais de picos com tensão aplicada ao eletrodo de trabalho. Através dos estudos eletroquímicos também se torna possível avaliar a presença de vários picos distintos de oxidação e redução nos voltamogramas cíclicos com as posições dos picos dependentes do tamanho do nanocristal. Demonstra-se que o método é muito sensível aos estados de superfície nanocristalinos, fornecendo informação complementar para melhor compreensão das propriedades ópticas de nanocristais semicondutores [166].

O comportamento eletroquímico preliminar dos eletrodos EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD foi investigado em uma solução tampão de fosfato com pH 7,0, através de voltamograma cíclicos (Figura 36).

Figura 36. Voltamograma cíclico do EQM-MS4/QD em solução tampão fosfato (pH 7,0) (a); e comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD em velocidade de varredura 20 mV s^{-1} (b).

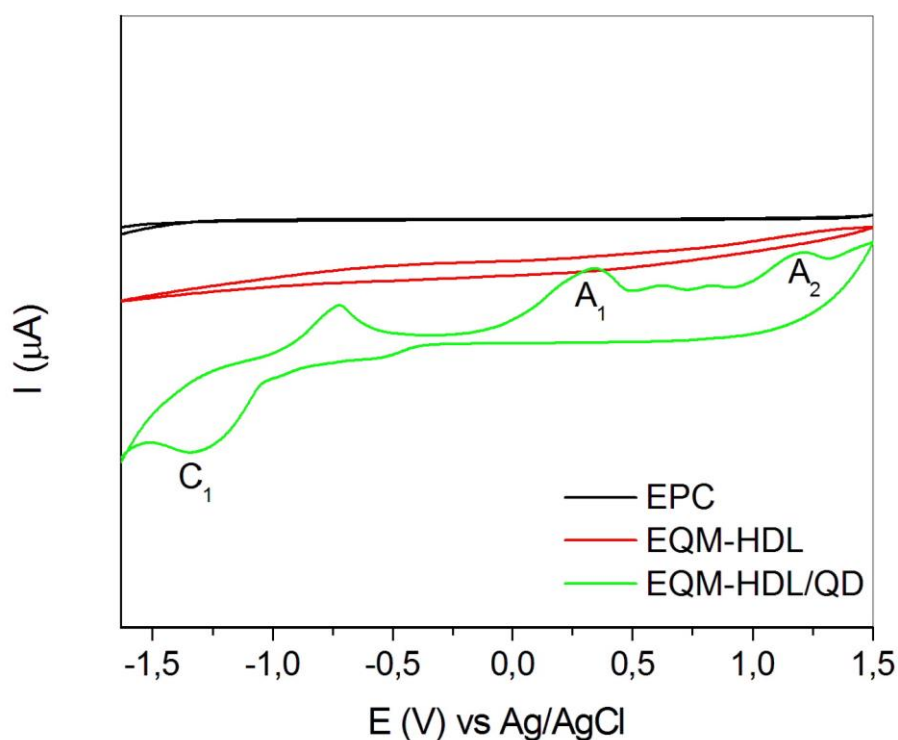


O voltamograma cíclico do eletrodo EQM-MS4/QD apresentou dois picos de oxidação em aproximadamente 0,3 V (atribuídos aos defeitos de superfície) e 0,6 V e um pico de redução em -0,6 V (Figura 36 a). O pico catódico em -0,6 V é referente à redução dos íons cádmio ($\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$) e o pico anódico (0,6 V) se refere a oxidação do telúrio ($\text{Te} \rightarrow \text{Te}^{4+} + 4\text{e}^-$) [167, 168]. Voltamogramas cíclicos encontrados na literatura [101, 43] mostram picos referentes a processos das reações redox do ponto quântico devido à presença de MPA, Cd e Te.

O eletrodo EQM-HDL/QD foi caracterizado eletroquimicamente por voltametria cíclica em tampão fosfato a pH 7,0, na faixa de -1,5 V a 1,5 V (vs. Ag/AgCl, Figura 37). Os voltamogramas cíclicos para EPC e EQM-HDL não apresentaram eletroatividade, como esperado. Para o EQM-HDL/QD foram observados diferentes picos redox, em acordo com o comportamento descrito

anteriormente para os nanocristais de CdTe. O pico em -0,72 V é referente a presença do MPA na superfície do CdTe, o pico de oxidação A1 (+ 0,35V) pode ser atribuído a defeitos superficiais e o A2 (+1,20 V) à oxidação do MPA na superfície dos nanocristais. Entre os picos A1 e A2, observa-se a presença de dois picos que podem estar relacionados ainda à oxidação das espécies de telúrio, enquanto o pico C1 (-1,32V) à redução de produtos de oxidação de natureza metálica ($\text{CdTe} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$) [168].

Figura 37. Voltamogramas cíclicos para o EPC, EQM-HDL, EQM-HDL/QD em tampão fosfato, pH 7,0 e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.



Estes resultados mostram que os nanocristais de CdTe são eletroativos e que a voltametria cíclica é um método útil para a caracterização eletroquímica desse tipo de material [139].

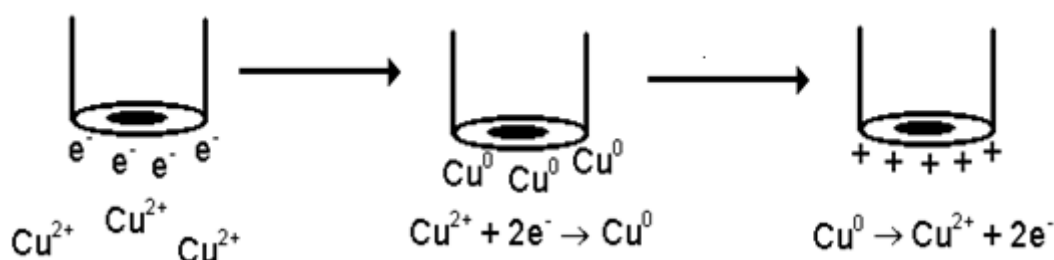
5.3 Comportamento eletroquímico dos eletrodos quimicamente modificados frente à detecção de Cu^{2+}

A influência da presença das nanopartículas de CdTe nos eletrodos de pasta de carbono modificados foi avaliada através das respostas eletroquímicas na detecção de íons cobre (Cu^{2+}).

Um aumento de sensibilidade e um limite de detecção mais baixo podem ser alcançados com o uso de detectores voltamétricos junto à utilização de uma etapa de pré-concentração para deposição de espécies eletroativas na superfície do eletrodo antes da sua determinação eletroanalítica. Uma ferramenta importante para pré-concentrar um analito e estudar o comportamento eletroquímico das espécies é a Voltametria de Redissolução.

A Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) do cobre (II) envolve a pré-concentração do metal na superfície do eletrodo pela aplicação de um potencial suficientemente negativo para que o cobre se reduza na superfície do eletrodo (Figura 38). Em seguida, a varredura de potencial é realizada no sentido anódico, oxidando o cobre depositado anteriormente. A corrente registrada na etapa anódica é utilizada como sinal analítico, uma vez que a corrente de pico será proporcional à concentração da espécie em solução [169].

Figura 38. Processo de voltametria de redissolução anódica (VRA) do cobre.

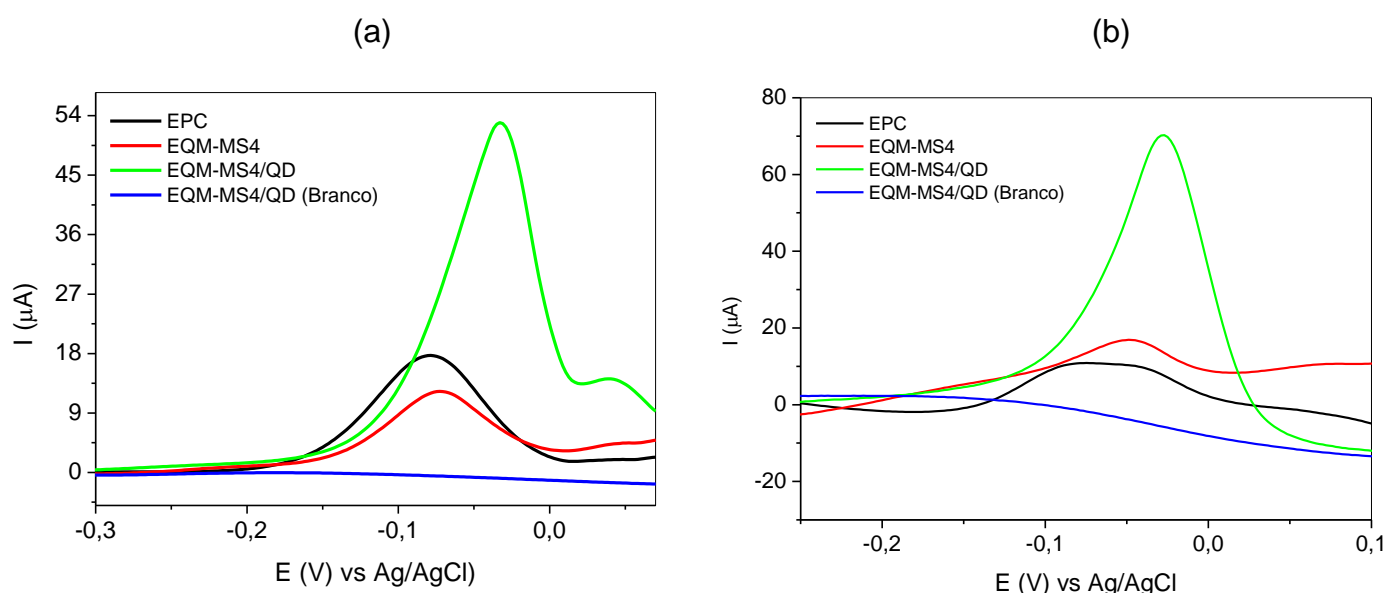


Fonte: Adaptado de Crespilho *et al.*, 2004 [169].

Para a voltametria possibilitar a análise de espécies químicas em nível traço, além da escolha da técnica voltamétrica, é de fundamental relevância a seleção adequada do eletrólito de suporte. Assim, a fim de avaliar a melhor

interface metal-solução eletrolítica foram utilizados dois meios: tampão fosfato e BR (*Britton-Robinson*), ambos em pH 7,0. Os voltamogramas de pulso diferencial anódico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) e dos eletrodos quimicamente modificados (EQM-MS4 e EQM-MS4/QD) nos diferentes meios eletrolíticos estão apresentados na Figura 39 (a,b). Devido ao fato do eletrodo EQM-MS4/QD não apresentar a presença de picos próximos ao sinal analítico do Cu^{2+} no tampão BR, este foi escolhido para estudos subsequentes.

Figura 39. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em tampão fosfato pH 7,0 (a) e tampão BR (b), usando EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD. As condições experimentais: potencial de acumulação -0,5 V, tempo de pré-concentração de 300 s, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador 30%.



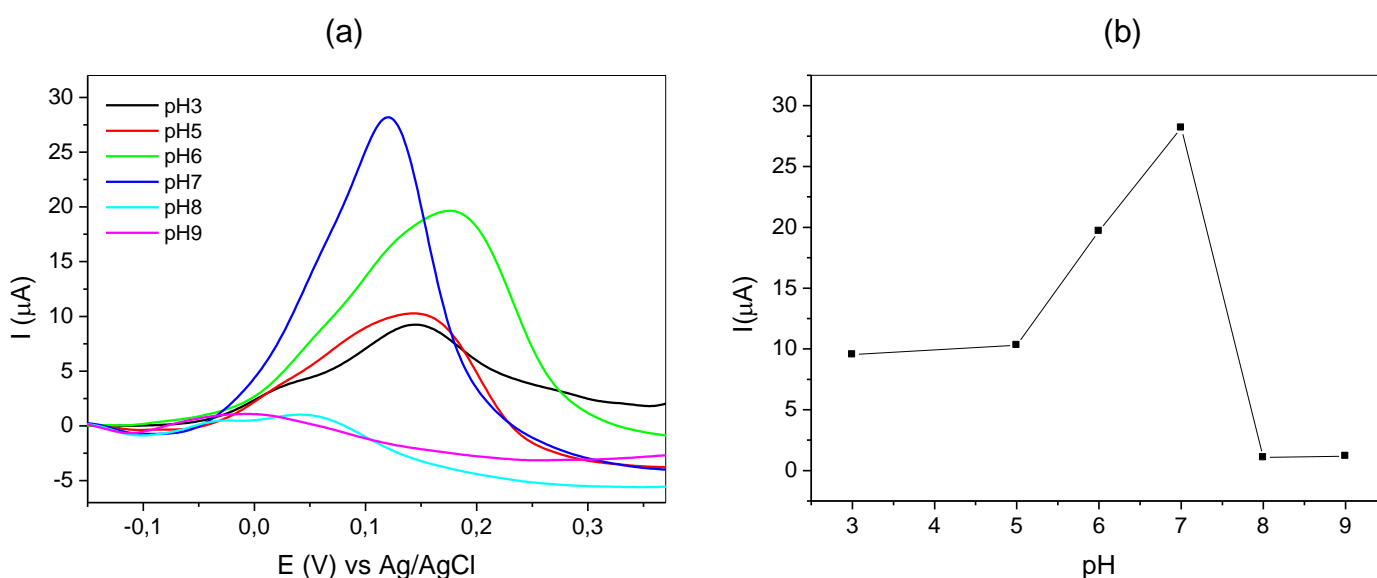
Nestes voltamogramas de pulso diferencial, pode-se observar que a intensidade de corrente de pico de oxidação do cobre (II) é maior no eletrodo EQM-MS4/QD quando comparado com o EQM-MS4 e o EPC. Estes resultados são um indicativo de que o material híbrido formado pelas nanopartículas de CdTe sintetizadas *in situ* na matriz de sílica mesoporosa presentes na superfície do eletrodo modificado intensificam o fenômeno de acumulação do cobre,

gerando sinais com maiores correntes. O EQM-MS4/QD mostrou-se mais sensível do que o EQM-MS4, pois a corrente de pico anódica é maior. Assim, o CdTe junto a presença de porosidade proveniente da sílica contribuem para o efeito de pré-concentração do cobre (II) na superfície eletródica.

5.3.1 Influência do pH

Para a variação do pH do meio foi utilizada solução de hidróxido de sódio. O estudo foi realizado na presença de Cu^{2+} e no intervalo de pH 3,0 a 9,0, e os resultados são mostrados na Figura 40.

Figura 40. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do pH do meio (a); e variação do sinal analítico anódico para o eletrodo EQM-MS4/QD (b). Condições experimentais: solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,5 V, tempo de pré-concentração de 300 s, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador 30%.

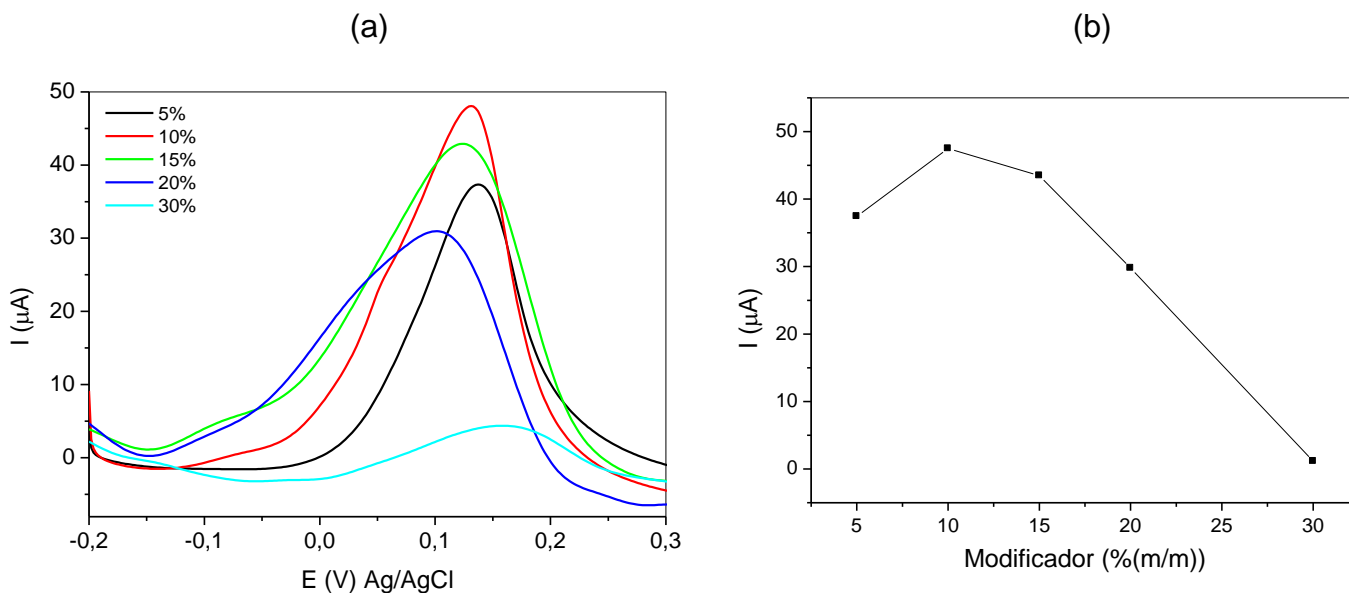


Analisando os voltamogramas de pulso diferencial anódico, nota-se que tanto o potencial do pico quanto a corrente são em função do pH. O máximo de corrente de pico anódica foi observado no pH 7,0, sendo observado deslocamento para potenciais mais negativos bem como diminuição do sinal analítico à medida que o pH aumenta. Tal fato está relacionado à saturação de íons hidroxilas e conseqüente formação de espécies complexas entre o Cu^{2+} e o OH^- . Em valores de pH menores que 7,0 existe uma diminuição da eficiência da redução do $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^0$ por reduzir $\text{H}^+|\text{H}_2$, diminuindo a quantidade de íons Cu^{2+} pré-concentrados na superfície do eletrodo e em pH básicos a formação de hidróxido de cobre [170].

5.3.2 Variação do teor de modificador

A Figura 41 apresenta o efeito da composição da pasta de carbono contendo 5, 10, 15, 20 ou 30% do teor de modificador, sobre a resposta voltamétrica do eletrodo EQM-MS4/QD em tampão BR pH 7,0 com concentração de Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que o aumento do teor de 5 a 10% de modificante na pasta de carbono levou a um aumento no sinal analítico. Já a partir de 15% de MS4/QD ocorreu uma diminuição da resposta do eletrodo provocada pelo decréscimo da quantidade de pó de grafite e conseqüente aumento da resistência elétrica do eletrodo, tornando-o menos sensível para aplicações posteriores.

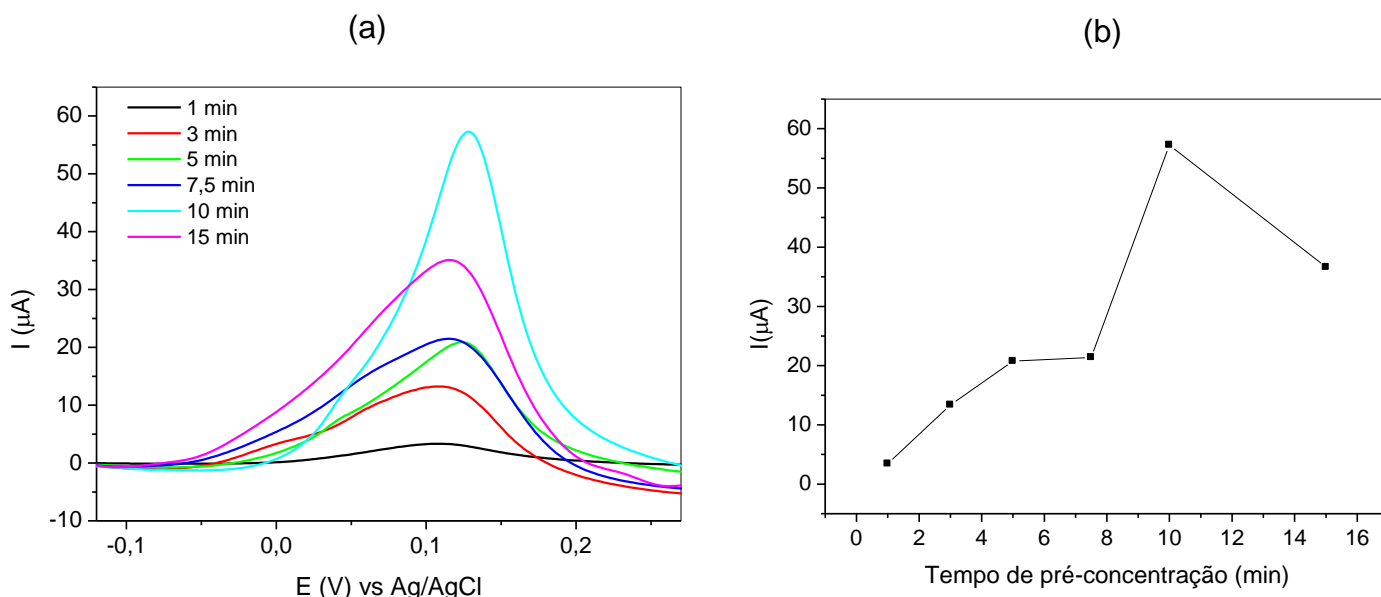
Figura 41. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do teor de modificante (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-MS4/QD (b). Condições experimentais: solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,5 V, tempo de pré-concentração de 300 s e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .



5.3.3 Influência da velocidade de varredura, tempo e potencial de pré-concentração.

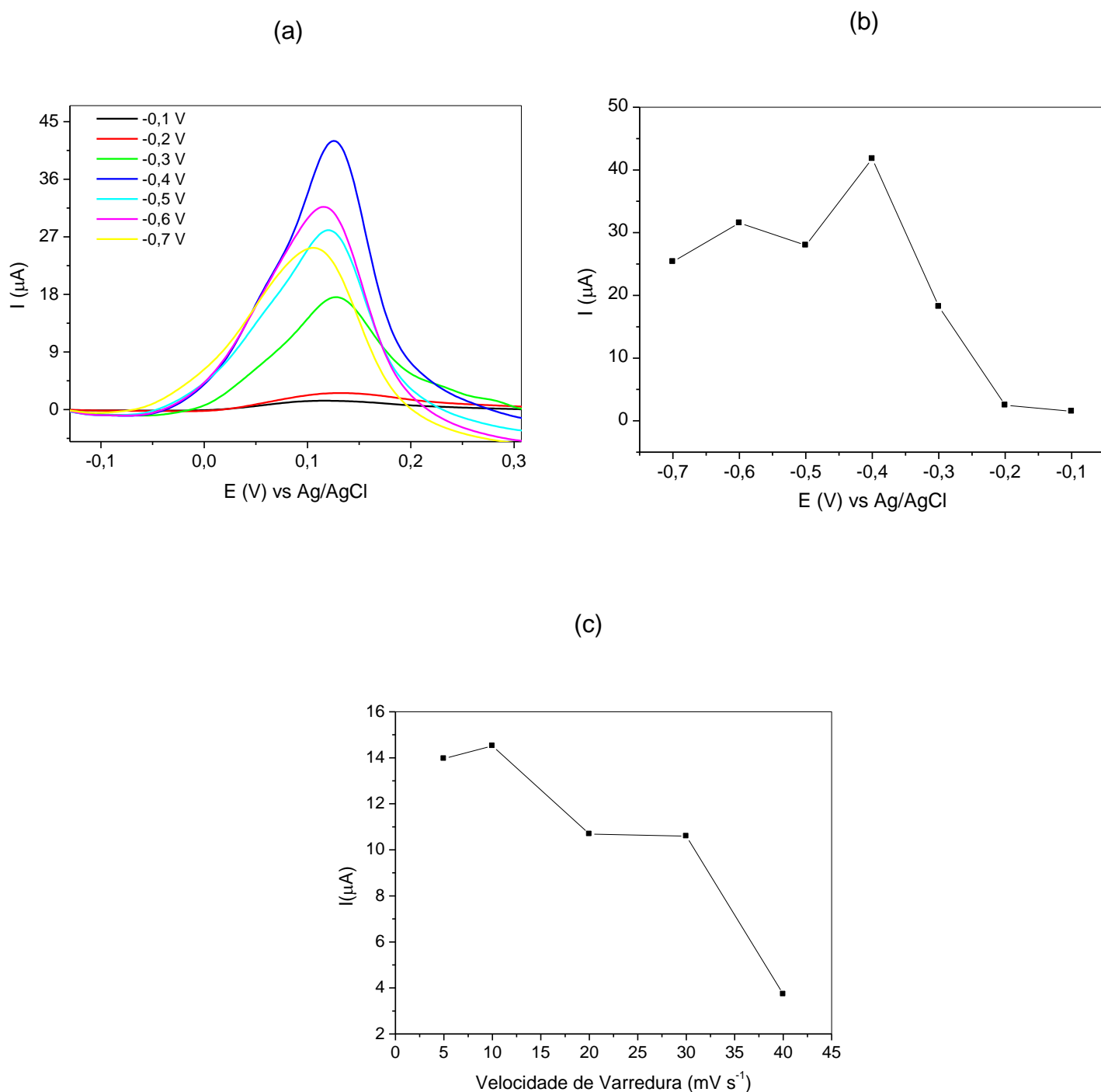
Uma vez definido as condições de pH (7,0) do meio e teor de modificador (10% m/m), foram realizados estudos para definir o melhor tempo de pré-concentração de Cu^{2+} na superfície do eletrodo de trabalho (Figura 42 a, b). A faixa analisada foi de 1 a 15 minutos e o melhor resultado foi com tempo de pré-concentração de 10 minutos. Para tempos superiores a 10 minutos, a corrente de pico anódico diminuiu, decorrente da possível saturação na superfície do eletrodo pelo Cu^{2+} .

Figura 42. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do tempo de pré-concentração (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-MS4/QD (b). As condições experimentais foram solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,5 V, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador de 10%.



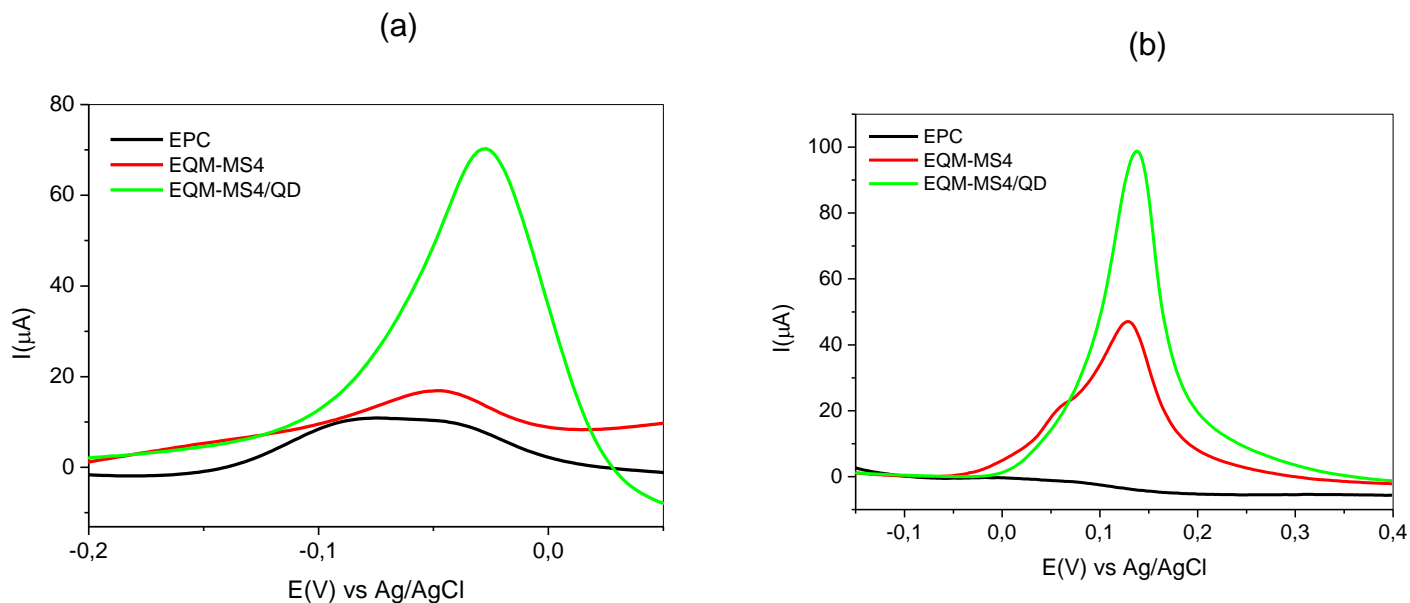
A influência do potencial aplicado para a redução dos íons Cu^{2+} durante a pré-concentração na superfície do eletrodo foi avaliada para potenciais entre -0,1 V e -0,7 V (vs. Ag/AgCl) (Figura 43 a, b). Em valores de potenciais menos negativos, como no caso dos voltamogramas de potenciais -0,1 V e -0,2 V, foi observado valores de correntes de picos anódicos não tão expressivas. Potenciais de redução próximos a -0,4 V foram os que apresentaram os melhores resultados, apresentando um aumento significativo da corrente de pico anódica. Potenciais mais negativos que -0,5 V provocaram uma diminuição do sinal voltamétrico referentes à oxidação do analito, sugerindo que a redução dos íons H^+ presentes no meio, competem com a redução dos íons cobre. Assim, o potencial de redução de -0,4 V (vs. Ag/AgCl) foi adotado para os demais estudos [169]. Avaliou-se também a velocidade de varredura, sendo escolhido o valor de 10 mV s^{-1} (Figura 43 c).

Figura 43. Voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} em função do potencial de pré-concentração (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-MS4/QD em função do potencial de pré-concentração (b) e da velocidade de varredura (c). As condições experimentais foram solução tampão BR (pH 7,0), tempo de pré-concentração de 300 s, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador de 10%.



Após análise e obtenção dos parâmetros otimizados (tampão BR pH 7,0, -0,4 V, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, tempo de pré-concentração de 10 minutos e teor de modiicador de 10%), realizou-se uma varredura com as condições escolhidas com a finalidade de avaliar a influência desses sobre os eletrodos EPC, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD (Figura 44). Comparando os voltamogramas, observou-se um aumento da intensidade de corrente do pico anódico tanto para o eletrodo quimicamente modificado com amostra MS4 quanto para o MS4/QD, sendo mais expressivo para o eletrodo contendo CdTe crescidos *in situ* nos canais e superfície da sílica mesoporosa, indicando assim que a presença do ponto quântico é de extrema relevância para facilitar a transferência de elétrons entre eletrodo e solução.

Figura 44. Comparação dos voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} antes e após o processo de otimização: (a) potencial de acumulação -0,5 V, 300 s e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} ; (b) potencial de acumulação -0,4 V, 600 s e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

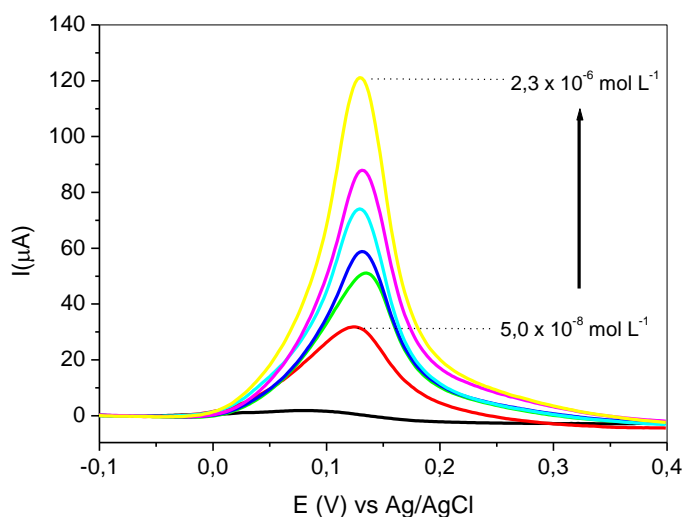


5.3.4 Curva Analítica

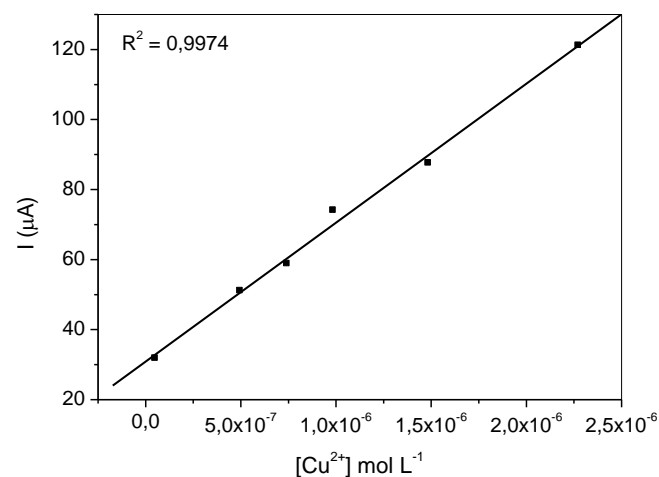
Após otimização dos parâmetros do eletrodo de trabalho EQM-MS4/QD, realizaram-se medidas voltamétricas no intervalo de potencial de -0,2 a 0,4 V (vs Ag/AgCl) em tampão BR pH 7,0 contendo diferentes concentrações de Cu^{2+} , com o propósito de se obter a quantificação do metal. Antes de cada análise, a superfície do EQM-MS4/QD foi renovada mecanicamente. A Figura 45 (a,b, c,d) apresentam os voltamogramas de pulso diferencial e as curvas analíticas obtidas com o mesmo eletrodo EQM-MS4/QD em dois momentos distintos, a primeira (Figura 45 a, b) logo após a construção do eletrodo e a segunda (Figura 45 c, d) após 1 mês de preparo do mesmo e refrigerado a 4°C.

Em ambos os casos houve incremento de corrente de pico anódica proporcional a concentração do analito em estudo. A relação entre a intensidade do sinal analítico e a concentração de Cu^{2+} é expressa pelas equações $I_{p,a}(A) = 3,09 \times 10^{-5} + 39,69[\text{Cu}^{2+}]$ e $I_{p,a}(A) = 1,11 \times 10^{-6} + 6,66[\text{Cu}^{2+}]$ para um intervalo de concentração de Cu^{2+} de $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 45 b) e $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,05 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 45 d), respectivamente. Os limites de detecção ($6,41 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,04 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) e quantificação ($2,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,13 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) indicam que o método desenvolvido apresenta valores comparáveis aos dos métodos voltamétricos já descritos na literatura [51, 125, 171-175], com sensibilidade analítica relevante, o que comprova a viabilidade do eletrodo quimicamente modificado na detecção de Cu^{2+} (Tabela 8).

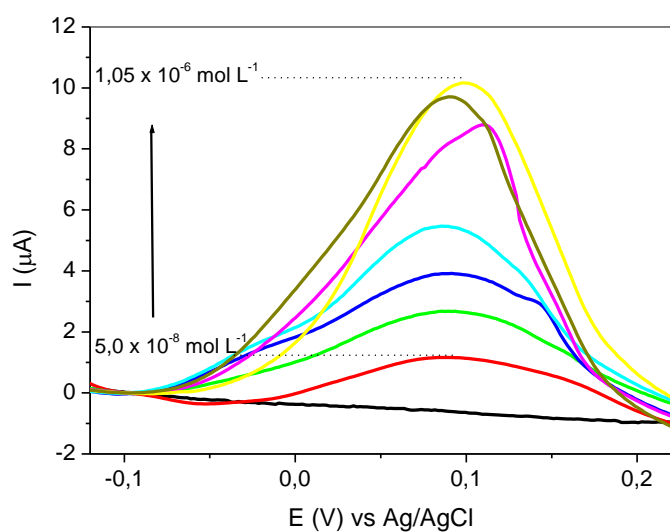
Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos em dois momentos distintos para o eletrodo EQM-MS4/QD em diferentes concentrações de íons Cu^{2+} (a, b); curvas analíticas obtida a partir das correntes de picos anódicos (b, d). As condições experimentais: solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,4 V, 600 s e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador de 10%.



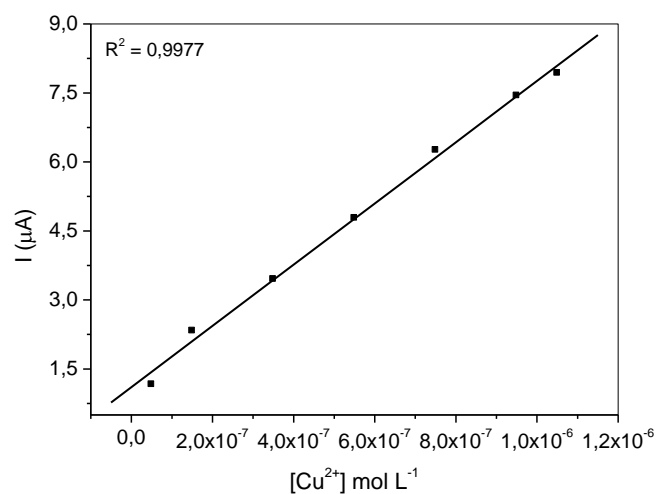
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 8. Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados utilizados na determinação de Cu^{2+} .

Eletrodos de Pasta de Carbono	Faixa de Concentração (mol L⁻¹)	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Referência
FMC ^a	$5,0 \times 10^{-7} - 1,7 \times 10^{-6}$	$8,2 \times 10^{-8}$	[51]
SPCPEs-SiAt ^b	$5,0 \times 10^{-6} - 7,5 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-6}$	[125]
EPC modificado com MWCNTs ^c	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-6}$	[171]
MCPE-CNT ^d	$6,3 \times 10^{-8} - 3,1 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-8}$	[172]
AcAcNH ₂ -HMS ^e	$4,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-7}$	[173]
PEI-RGO/GCE ^f	$1,0 \times 10^{-7} - 7,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-8}$	[174]
CPE-AaCNT ^g	$1,4 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-8}$	[175]
EQM-MS4/QD	$5,0 \times 10^{-8} - 2,3 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-8}$	Neste trabalho

^a: MCM-41 functionalized with thiol

^b: Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrode Chemically Modified with 2-Aminothiazole-Silica-Gel

^c: Multi-walled Carbon Nanotubes

^d: Modified Carbon Paste Electrode – Multi-Walled Carbon Nanotubes

^e: Hexagonal Mesoporous Silica functionalized with Acetyl-Acetone

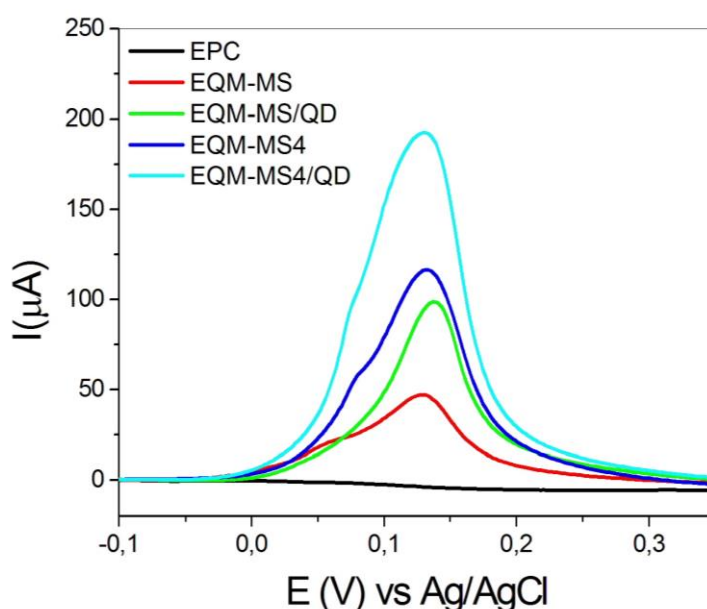
^f: Polyethyleneimine-Reduced Graphene Oxide/Glassy Carbon Electrode

^g: Carbon Paste Electrodes-Ascorbic acid in carbon nanotubes.

Comparado ao nosso trabalho anterior intitulado “*Stable CdTe nanocrystals grown in situ in thiol-modified MCM-41 mesoporous silica: Control synthesis and electrochemical detection of Cu^{2+}* ” [51], o material obtido aqui apresentou sensibilidade melhorada na detecção de íons Cu^{2+} , provavelmente devido à maior área superficial após o crescimento dos nanocristais de CdTe na matriz de sílica. A área superficial da sílica mesoporosa sintetizada no atual trabalho foi consideravelmente maior que a do MCM-41 ($1082 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contra $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), garantindo a preservação da maior área superficial e porosidade após o crescimento de CdTe. As principais diferenças na preparação das matrizes de

sílica incluem o uso de ácido cítrico em vez de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador de estrutura, em um procedimento mais simples e rápido que o utilizado para a preparação de MCM-41. Os voltamogramas mostrados na Figura 46 corroboram com a análise anteriormente realizada. Verificou-se que o eletrodo de pasta de carbono modificado com MS4/QD exibiu um sinal analítico significativamente mais expressivo para a detecção do Cu^{2+} quando comparado ao eletrodo de pasta de carbono modificado com MS, por exemplo.

Figura 46. Comparação dos voltamogramas de pulso diferencial anódico da detecção de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} para o EPC, EQM-MS, EQM-MS/QD, EQM-MS4 e EQM-MS4/QD. As condições experimentais foram solução tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação -0,4 V, 600 s, velocidade de varredura 10 mV s^{-1} e teor de modificador de 10%.



5.3.5 Estudo de Interferentes e detecção de Cu^{2+} em cachaça com o eletrodo de pasta de carbono modificado com MS4/QD

Com o intuito de avaliar a seletividade do método para determinação de Cu^{2+} , estudos de interferentes foram realizados pela avaliação de possíveis

efeitos da presença simultânea de íons comumente encontrados em matrizes habituais. Para esse propósito, as soluções dessas substâncias estudadas foram preparadas nas relações 0,1:1; 1:1; 10:1 (interferentes: Cu^{2+}) e nas condições otimizadas. As correntes de pico foram monitoradas e comparadas com a corrente de pico obtida a partir de uma solução de Cu^{2+} livre de interferentes, obtendo assim uma resposta relativa. Quando os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e os íons Cu^{2+} estavam presentes na mesma concentração, a seguinte ordem de interferentes foi observada: $\text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ no valor da corrente do pico de Cu^{2+} . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Variação da corrente de pico anódica para o EQM-MS4/QD quando avaliado na presença de interferentes.

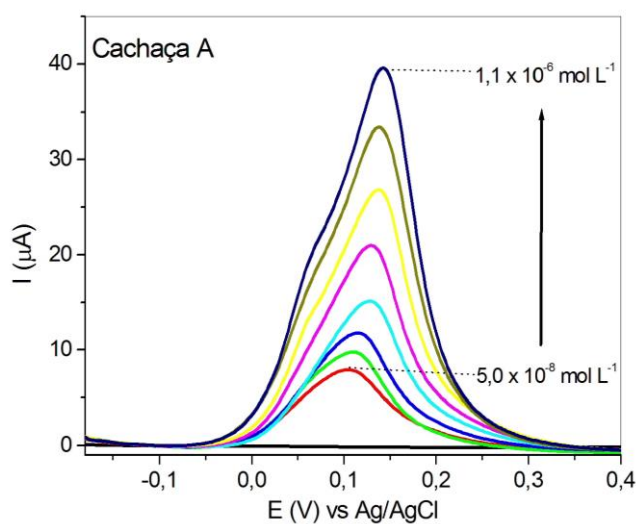
[íon]/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	% da corrente de pico na presença de diferentes íons*				
	Cádmio (Cd^{2+})	Chumbo (Pb^{2+})	Ferro (Fe^{2+})	Manganês (Mn^{2+})	Zinco (Zn^{2+})
0,1	60	87	62	73	75
1,0	41	78	47	55	60
10	24	66	26	40	46

*Referente ao sinal analítico de oxidação obtido para pré-concentração em solução contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} .

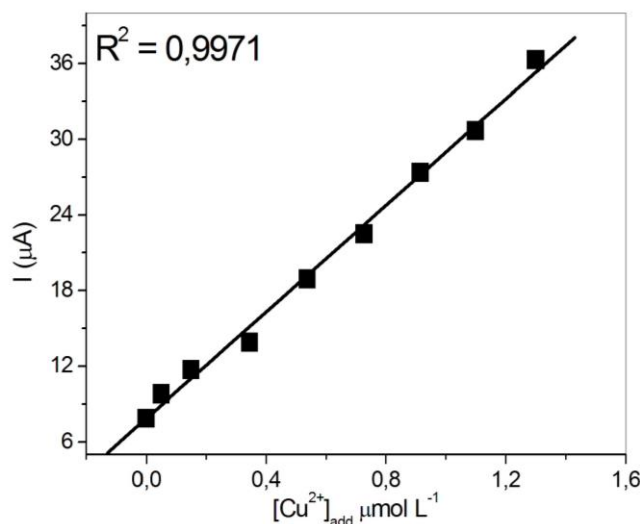
O método desenvolvido foi aplicado na determinação de Cu^{2+} em duas marcas comerciais de cachaça. Voltamogramas foram medidos para soluções contendo o eletrólito de suporte e uma alíquota da amostra comercial (1%). Observaram-se picos de oxidação para amostras de ambas as marcas, demonstrando a presença de resíduos detectáveis de Cu^{2+} nessas matrizes, como mostra a Figura 47. Os resultados obtidos utilizando este método analítico foram consistentes e demonstraram uma clara relação linear no intervalo de concentração estudado. Os valores obtidos com o eletrodo modificado neste trabalho foram comparáveis com os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS), utilizando o mesmo nível de diluição (1%

cachaça) e na mesma faixa de $[\text{Cu}^{2+}]$ adicionada, como mostrado na Tabela 10. O método voltamétrico de redissolução de pulso diferencial anódico usando o eletrodo modificado MS4/QD indicou que as amostras analisadas contêm $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} (amostra A) e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (amostra B), ambos abaixo do limite estabelecido de acordo com a resolução brasileira ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$). Os experimentos foram realizados em triplicata e o método pode ser considerado satisfatório para a determinação de Cu^{2+} , sendo adequado para o monitoramento de cachaças comerciais.

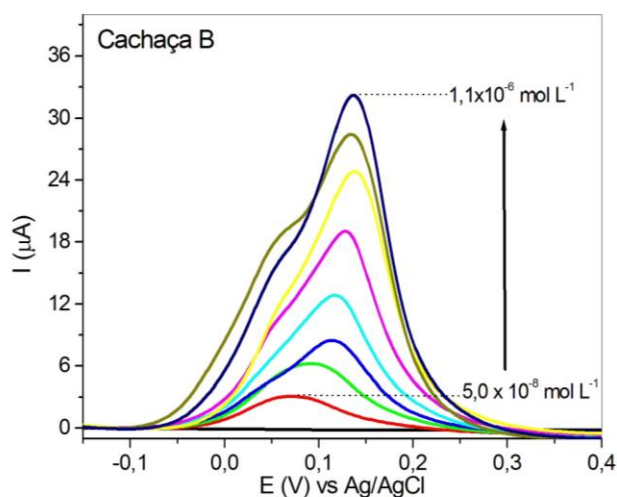
Figura 47. Voltamogramas de pulso diferencial anódico obtidos com EQM-MS4/QD no branco e em diferentes concentrações de Cu^{2+} $5,0 \times 10^{-8} - 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (a,c). Condições experimentais: 1% cachaça em 99% tampão BR (pH 7,0), potencial de acumulação de -0,4 V para 600 s e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As curvas analíticas obtidas das correntes de pico anódico são ilustradas em detalhe (b,d).



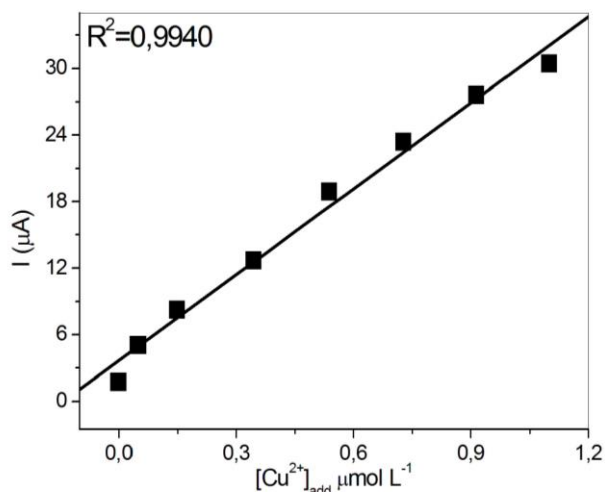
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 10. Comparação da determinação de cobre em cachaça (A e B) por voltametria de pulso diferencial (VPD) e por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS).

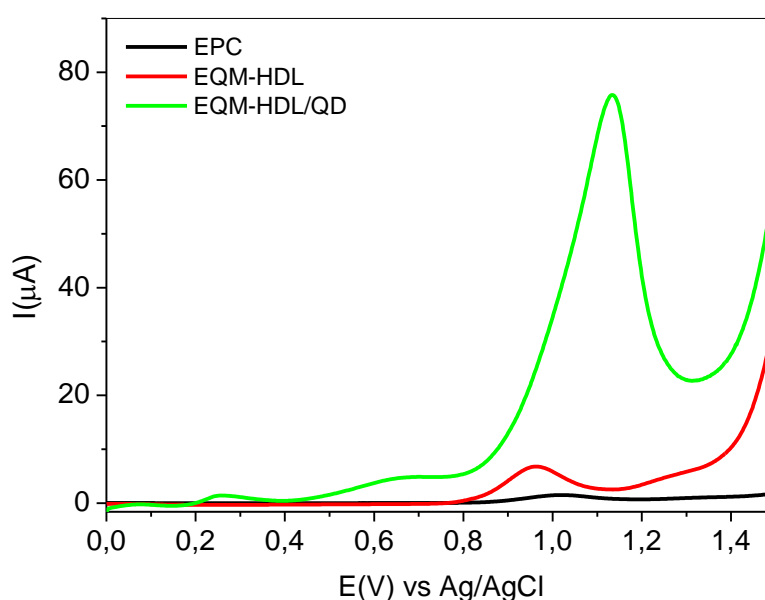
Amostra	[Cu ²⁺] _{add}	[Cu ²⁺] _{add}
	VPD mg L ⁻¹	FAAS mg L ⁻¹
Cachaça A	2,50	2,65
Cachaça B	1,00	1,00

5.4 Comportamento eletroquímico dos eletrodos quimicamente modificados frente à detecção de ciprofloxacina (CPX)

Os desempenhos de diferentes eletrodos (eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC), eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com HDL (EQM-HDL) e HDL/QD (EQM-HDL/QD) na determinação de CPX por voltametria de pulso diferencial foram comparados, Figura 48. Os eletrodos EPC e EQM-HDL apresentaram picos de oxidação com menores intensidades de

corrente, enquanto o eletrodo EQM-HDL/QD apresentou a maior intensidade de corrente para o pico de oxidação da CPX. Isso pode ser interpretado como resultado de um aumento da taxa de transferência de elétrons entre o EQM-HDL/QD e o analito, facilitando o processo de oxidação [2].

Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial do EPC, EQM-HDL e EQM-HDL/QD na presença de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX. Condições experimentais: 30% do teor de modificador, tampão BR (pH 7,0), 300 s, 20 mV s^{-1} .

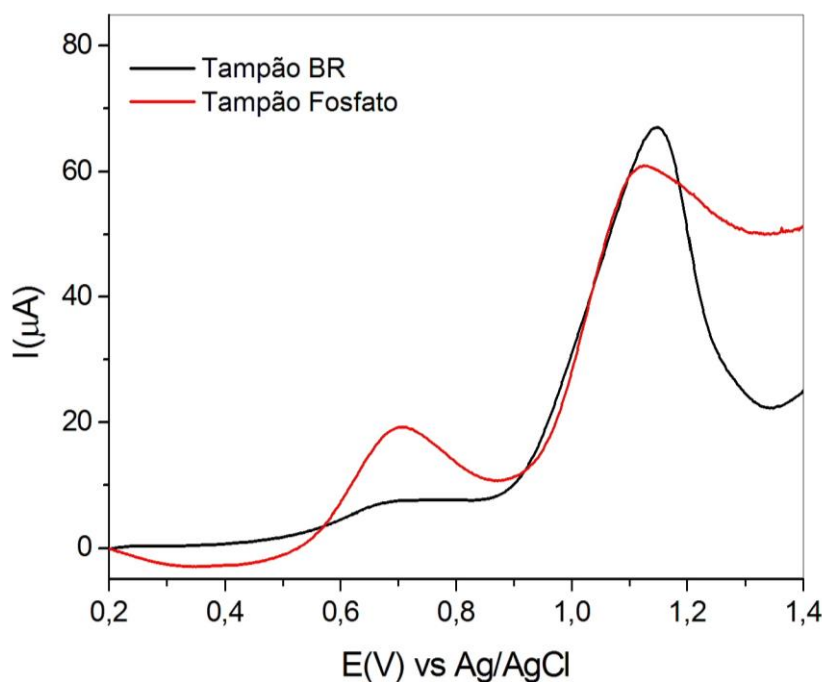


Variáveis relevantes como a natureza do eletrólito, valor do pH, composição do eletrodo, velocidade de varredura e tempo de acumulação foram otimizadas para melhorar a resposta eletroquímica. Todas as otimizações foram realizadas na presença de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX.

5.4.1 Influência do eletrólito de suporte

Os eletrólitos de suportes avaliados foram os tampões Fosfato e BR (ambos em pH 7,0). Observando-se os voltamogramas de pulso diferencial (Figura 49), verifica-se que o tampão BR forneceu melhores resultados, pois o pico anódico referente à detecção de CPX apresentou um comportamento promissor nesse eletrólito.

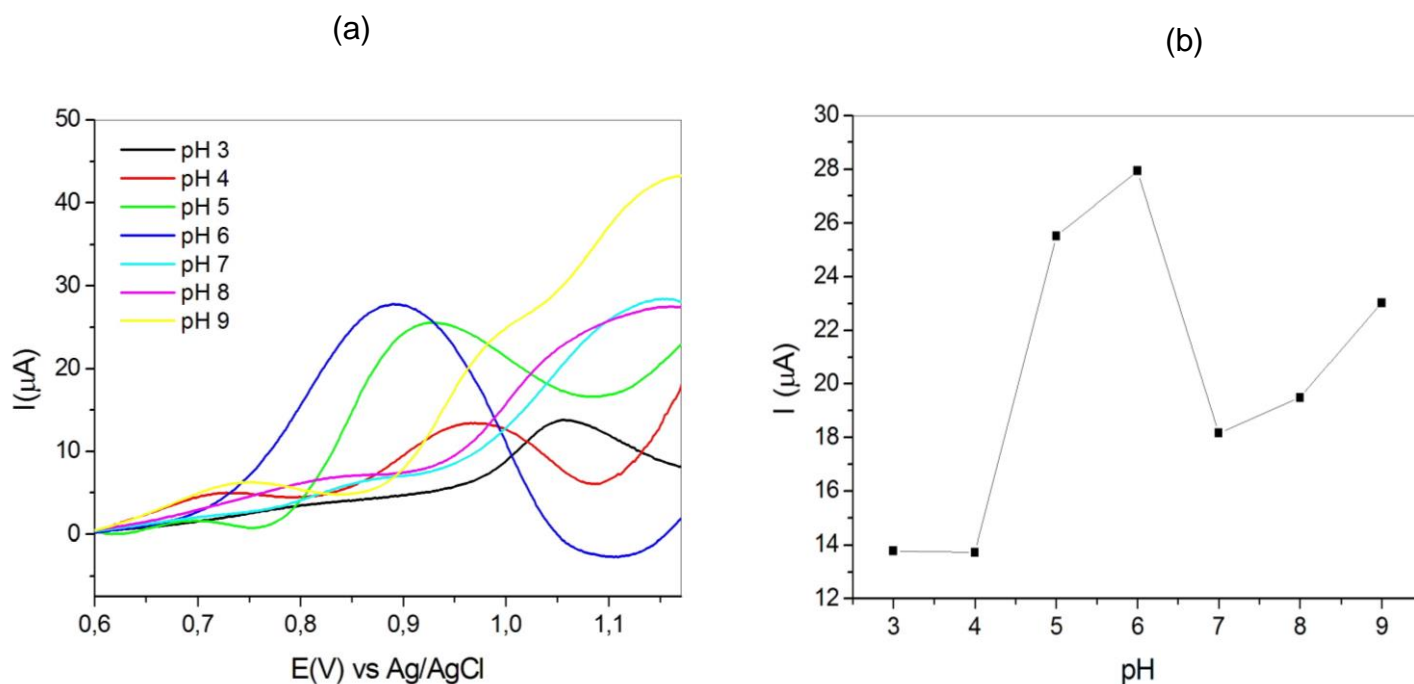
Figura 49. Voltamogramas de pulso diferencial do EQM-HDL/QD na presença de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em tampão BR e fosfato. Condições experimentais: 30% do teor de modificador, pH 7,0, 300 s, 20 mV s^{-1} .



5.4.2 Influência do pH

O efeito do pH foi avaliado utilizando o tampão BR na faixa 2-10, e os resultados estão representados na Figura 50. Os voltamogramas de pulso diferencial mostram que a corrente máxima de pico anódico ocorre em pH 6,0. A ciprofloxacina é um composto polar com valores de pK_a de 6,2 e 8,8, assim a carga molecular é dependente do pH. Em condições ácidas, o excesso de H_3O^+ pode interferir no equilíbrio de protonação/desprotonação, possivelmente mascarando sinais eletroquímicos relacionados a reações redox, enquanto o pH fortemente alcalino pode comprometer a resposta eletroquímica devido ao efeito de degradação [55].

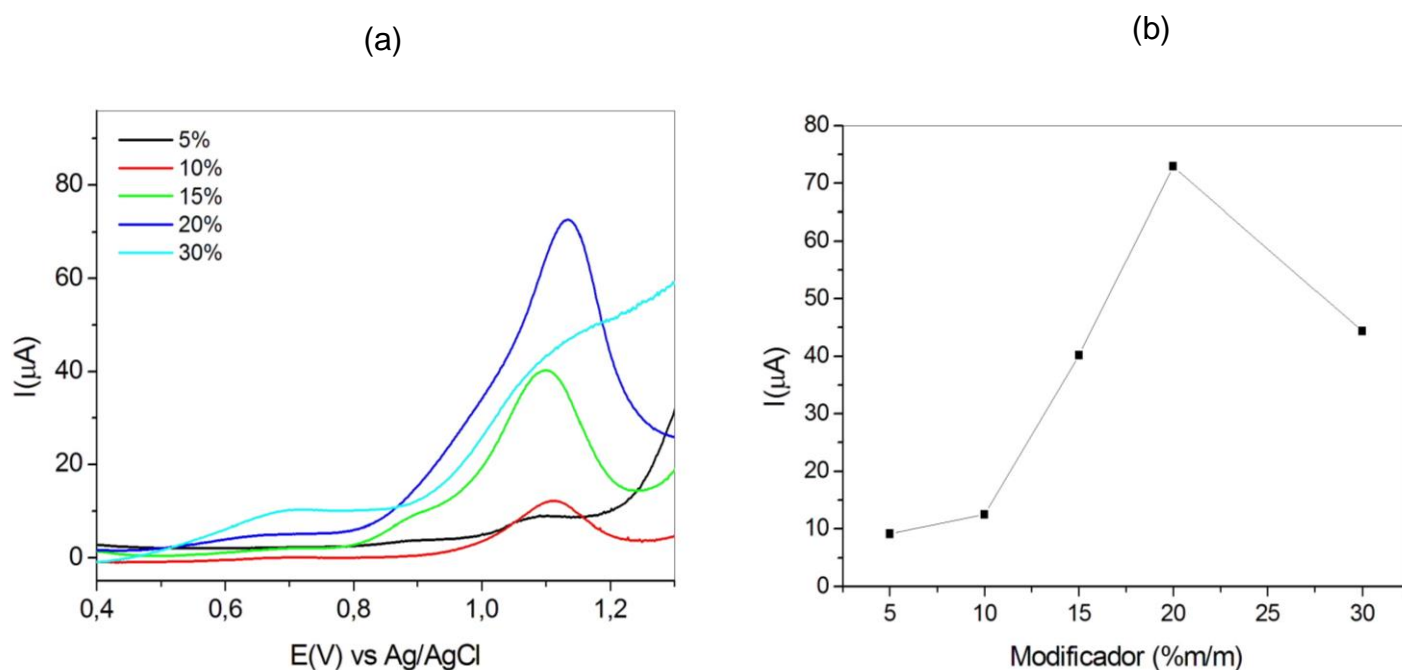
Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função do pH do meio para o eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: 30% do teor de modificador, tampão BR, 300 s, 20 mV s^{-1} .



5.4.3 Variação do teor de modificador

A Figura 51 mostra os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para avaliação da composição da pasta de carbono contendo 5, 10, 15, 20 e 30% de HDL/QD em tampão BR pH 6,0. Observou-se que a sensibilidade do sinal analítico foi significativamente melhorado com o aumento do teor de modificador, indicando que a presença do híbrido HDL/QD propicia a melhor detecção de moléculas de ciprofloxacina. Entretanto, no teor de 30% de HDL/QD ocorreu uma decréscimo da resposta analítica provocado pela massa menor de pó de grafite e conseqüente aumento da resistência elétrica do eletrodo, tornando-o menos sensível.

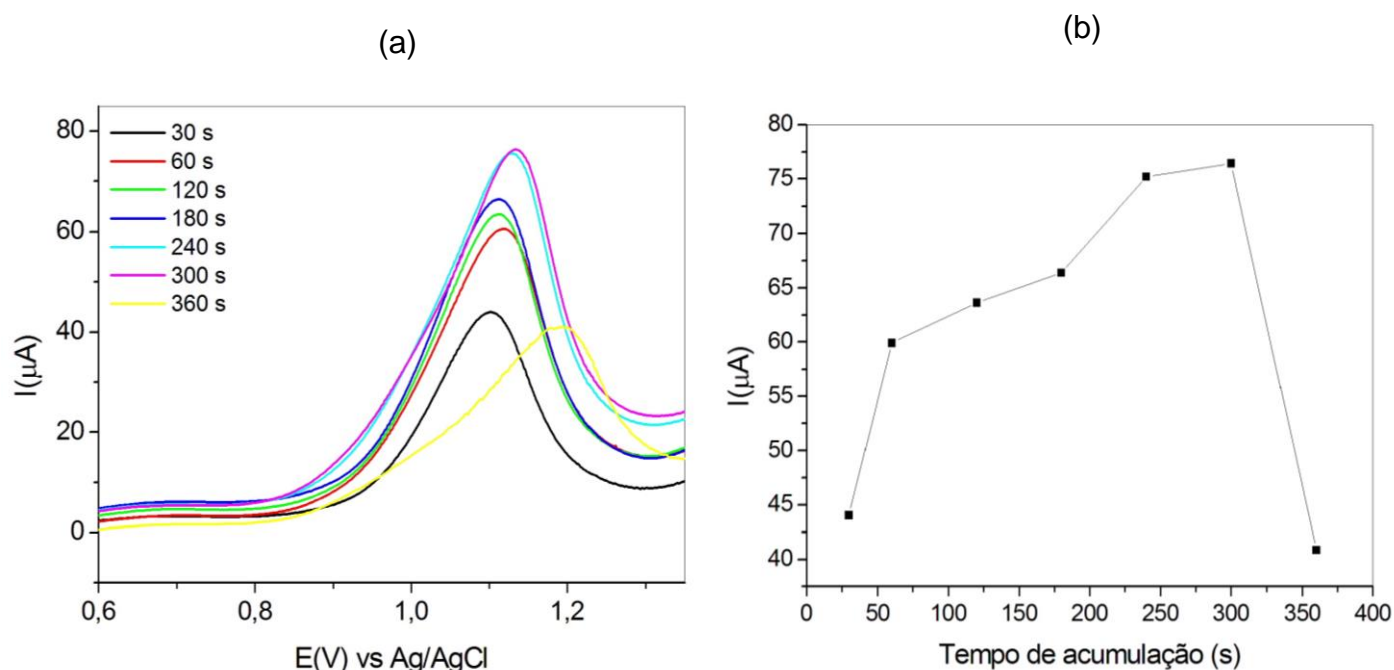
Figura 51. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função do teor de modificador do eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: tampão BR, pH 6,0, 300 s e 20 mV s^{-1} .



5.4.4 Influência do tempo de acumulação e velocidade de varredura

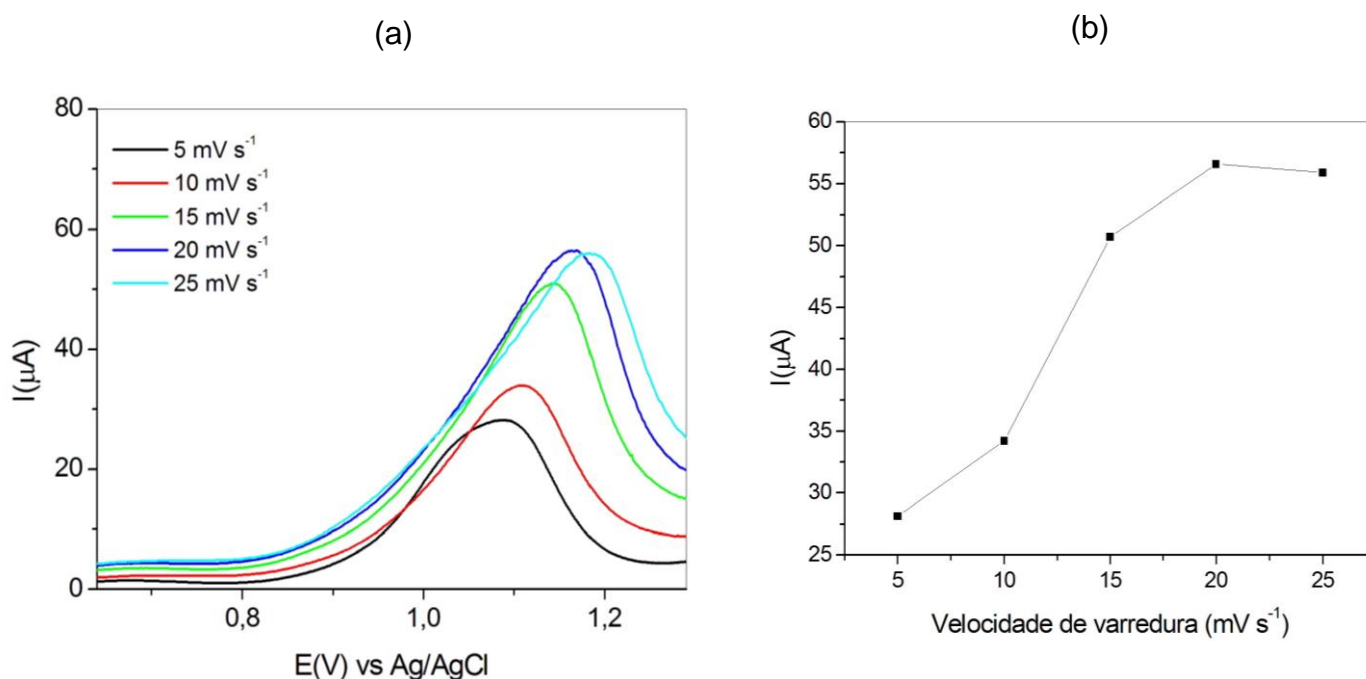
A Figura 52 mostra o estudo do efeito do tempo de acumulação para a detecção de ciprofloxacina. O tempo avaliado variou de 30 a 360s e essa etapa foi relevante para analisar o tempo de contato entre o eletrodo e o analito antes da análise. Observa-se um incremento da corrente de pico anódica até o tempo de 300 s, o que está diretamente relacionado ao aumento da quantidade de ciprofloxacina na superfície do eletrodo EQM-HDL/QD. A partir de 360 s verificou-se uma redução do sinal analítico e deslocamento do pico de oxidação para maior valor de potencial, indicando a saturação da superfície do eletrodo.

Figura 52. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função do tempo de acumulação do eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: 20% do teor de modificador, tampão BR, pH 6,0 e 20 mV s^{-1} .



A influência da velocidade de varredura está representada na Figura 53. O estudo variou de 5 a 25 mV s^{-1} e foi observado que, à medida que a velocidade aumenta, ocorre, simultaneamente, acréscimo e deslocamento do sinal analítico. A partir de 25 mV s^{-1} verifica-se alargamento e diminuição do pico anódico. Assim, foi escolhida a velocidade de 20 mV s^{-1} por fornecer um voltamograma com uma melhor sensibilidade e resolução.

Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial da detecção de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX em função da velocidade de varredura do eletrodo EQM-HDL/QD (a); e variação do sinal analítico anódico do eletrodo EQM-HDL/QD (b). Condições experimentais: 20% do teor de modificador, tampão BR, pH 6,0 e 300 s.



5.4.5 Curva Analítica

A curva analítica (Figura 54) foi obtida após otimização dos parâmetros do eletrodo de trabalho e por voltametria de pulso diferencial, evidenciando um comportamento linear ($R^2=0,9950$) para concentrações de ciprofloxacina na faixa de $2,50 \times 10^{-8} - 1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A equação resultante foi $I_{p,a}(\mu\text{A}) = 3,00[\text{CPX}] - 7,00 \times 10^{-5}$, em que $I_{p,a}$ refere-se a corrente de pico anódica, enquanto que a $[\text{CPX}]$ a concentração de ciprofloxacina. O limite de detecção (LOD) foi de $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LOQ) foi de $1,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Uma comparação da eficiência de outros eletrodos modificados relatados para a determinação do CPX pode ser vista na Tabela 11, a qual mostra que o eletrodo obtido aqui está entre os mais sensíveis [127, 138, 176-180]. A simplicidade do procedimento de preparo do eletrodo de trabalho e o baixo limite

de detecção tornam o EQM-HDL/QD um eletrodo de trabalho promissor na detecção voltamétrica de analitos como o CPX. O eletrodo modificado foi armazenado a 4°C durante 4 meses, mantendo a resposta em até 95% do seu valor inicial, sugerindo que o eletrodo EQM-HDL/QD é significativamente estável.

Figura 54. Curva analítica obtida das correntes de pico anódico para as soluções padrão CPX (a). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EQM-HDL/QD em soluções em branco e em diferentes concentrações de CPX $2,5 \times 10^{-8}$ a $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (b).

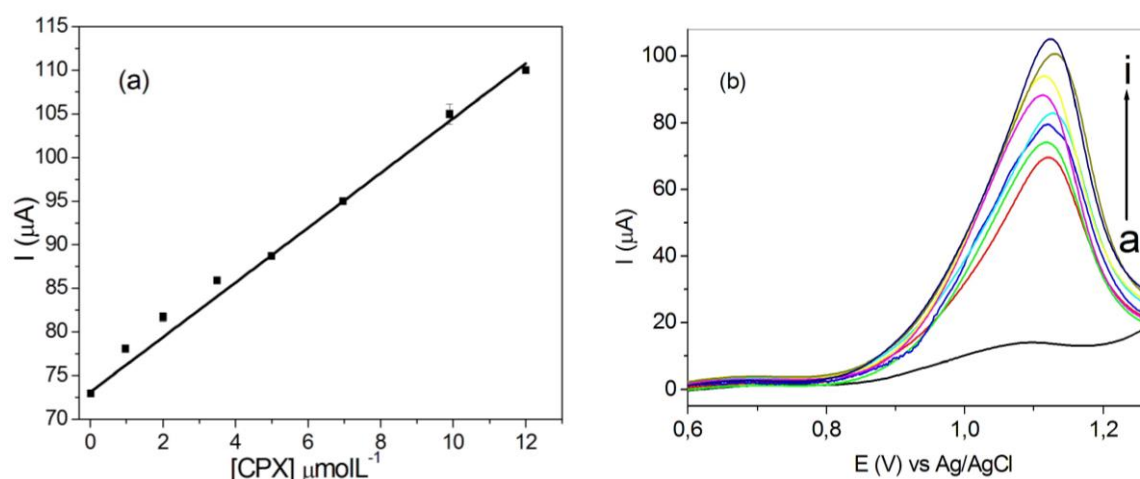


Tabela 11. Comparação da eficiência de alguns eletrodos modificados utilizados na determinação de CPX.

Eletrodos	Faixa de concentração (mol L⁻¹)	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Referência
GCPE ^a	$1,0 \times 10^{-8} - 7,5 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-8}$	[176]
Eletrodo modificado GNS	$5,0 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-8}$	[177]
EPC modificado com Co/TiO ₂	$1,0 \times 10^{-7} - 7,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-8}$	[178]
EPC modificado com MWCNTs	$10^{-5} - 10^{-2}$	$7,9 \times 10^{-6}$	[127]
Eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-7}$	[179]
Eletrodo de diamanto dopado com Boro	$1,5 \times 10^{-7} - 2,1 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-8}$	[180]
Eletrodo modificado com grafeno	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-8}$	[138]
Eletrodo EQM-HDL/QD	$2,5 \times 10^{-8} - 1,2 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-8}$	Neste Trabalho

^a: Glassy Carbon Powder with polytetrafluoroethylene

^b: Graphene modified glassy carbon electrode

5.4.6 Estudo de interferentes e aplicação em amostra comercial farmacêutica

A fim de obter informações sobre a seletividade do EQM/HDL-QD para o CPX, um estudo de interferência foi realizado na presença de potenciais interferentes (Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, ácido cítrico and ácido ascórbico) usando razão

de 0,1:1; 1:1; 10:1 interferentes:CPX (Tabela 12). O sinal analítico da ciprofloxacina diminuiu na presença de Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} , com efeitos insignificantes para as baixas concentrações de interferentes. Por outro lado, para os ácidos cítrico e ascórbico ocorreu uma interferência positiva na determinação do CPX, uma vez que a intensidade da corrente aumentou ligeiramente. Um desvio padrão relativo (RSD) de 3,0% foi encontrado para a determinação de CPX, indicando uma notável reprodutibilidade e precisão, com 94% de recuperação.

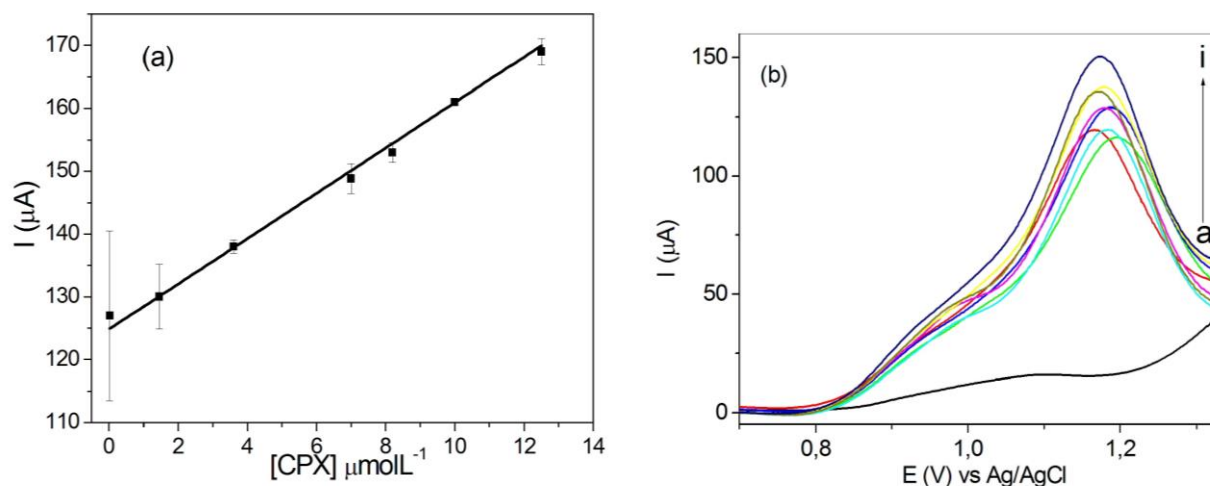
Tabela 12. Variação da corrente de pico para o EQM-HDL/QD quando avaliado na presença de interferentes.

[Interferente] $\mu\text{mol L}^{-1}$	% da corrente de pico na presença de interferentes*				
	Ácido Cítrico	Ácido Ascórbico	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
0,1	104	104	82	79	80
1,0	106	107	80	75	79
10	110	110	79	71	75

*Referente ao sinal analítico de oxidação obtido em solução contendo $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de CPX.

Para avaliar o método proposto, o EQM-HDL/QD foi empregado na determinação de ciprofloxacina em comprimidos comerciais de 500 mg. Usando uma abordagem de adição de padrão múltipla, uma certa massa do comprimido foi moída, homogeneizada e dissolvida em água ultrapura. Em uma série de medições, um volume fixo da solução da amostra foi transferido para a célula eletroquímica, seguida pela adição de volumes crescentes da solução padrão, e, posteriormente, diluiu-se para um volume fixo, antes da medição. Os voltamogramas mostrados na Figura 55 evidenciam o incremento da corrente de pico anódica proporcional a adição de $2,50 \times 10^{-8} - 1,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do analito. A curva analítica resultante apresentou um bom comportamento linear ($R^2 = 0,9970$), com a equação linear $I_{p,a}(\mu\text{A}) = 3,30[\text{CPX}] - 1,30 \times 10^{-4}$ e o resultado obtido (495 mg) corrobora com o teor de CPX declarado.

Figura 55. Curva analítica obtida das correntes de pico anódico para as soluções da amostra comercial de CPX (a). Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EQM-HDL/QD em soluções em branco e em diferentes concentrações de CPX $2,5 \times 10^{-8}$ a $1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (b).



Desta forma, pode ser observado que os materiais híbridos contendo nanocristais de CdTe sintetizados nas matrizes inorgânicas exibiram potenciais promissores para a detecção dos analitos escolhidos para o desdobramento desse trabalho. Os métodos eletroquímicos desenvolvidos para a determinação de Cu^{2+} e de ciprofloxacina mostraram limites de detecção e quantificação comparáveis aos métodos voltamétricos já descritos na literatura para esses analitos.

6 CONCLUSÃO

As matrizes de sílica mesoporas foram sintetizadas com sucesso através dos métodos de síntese propostos, tanto pela rota convencional, com uso da dodecilamina como direcionador estrutural, quanto pela rota alternativa, uso do ácido cítrico para formação de porosidade.

Foi possível investigar a influência da razão AC/TEOS na formação de mesoporos na sílica. Verificou-se através dos dados de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K que o material que apresentou maiores valores de área superficial, diâmetro de poro e volume de poro foi a sílica sintetizada com a maior razão AC/TEOS, material denominado MS4. Em geral, todos os materiais apresentaram isotermas de adsorção e dessorção de N₂, área superficial, tamanho e diâmetros de poros típicos das propriedades texturais dos materiais sintetizados. Após a etapa de funcionalização, as sílicas mesoporosas ainda mantiveram características de materiais com mesoporosidade.

As análises de difratometria de raios X permitiram concluir que a estrutura do tipo HMS foi obtida com a utilização de dodecilamina como direcionador de poros. Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram as bandas referentes às ligações desse tipo estrutura.

As características da hidrotalcita foram confirmadas através das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do IV, adsorção e dessorção de N₂ a 77K e microscopia eletrônica de transmissão.

As caracterizações realizadas evidenciaram o crescimento dos nanocristais semicondutores de CdTe em ambas as matrizes inorgânicas. As imagens de HRTEM indicaram a formação de CdTe na fase wurtzita. Adicionalmente, as caracterizações eletroquímicas mostraram picos referentes à formação dos nanocristais. Até onde sabemos, a estratégia aqui relatada para a síntese aquosa de nanocristais de CdTe na superfície de Hidróxidos Duplos Lamelares (LDHs) para detecções eletroquímicas é original. A deposição de CdTe QDs na superfície externa da matriz pode ser vantajosa: i) evitando a coalescência de nanopartículas, preservando a superfície disponível para transferência de carga e ii) favorecendo a difusão de moléculas de analito para

atingir as superfícies de CdTe, o que seria difícil no caso de QDs intercaladas na região intercamada.

O método eletroquímico desenvolvido para a detecção de cobre com uso do eletrodo EQM-MS4/QD apresentou linearidade na faixa de $5,0 \times 10^{-8}$ a $2,3 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, limite de detecção (LOD) de $6,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O método mostrou-se eficiente para detecção de Cu²⁺ em amostras comerciais de duas cachaças, com resultados quantitativos comparáveis aos da Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS). As duas amostras aqui analisadas apresentaram concentrações de Cu²⁺ inferiores aos valores estabelecidos pela Normativa nº 13/2005 (5,0 mg L⁻¹).

O eletrodo EQM-HDL/QD apresentou sensibilidade superior na detecção de ciprofloxacina quando comparado aos eletrodos EPC e EQM-LDH, com limites de detecção e quantificação de $4,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e $1,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente em uma faixa linear de $2,5 \times 10^{-8}$ - $1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A metodologia desenvolvida mostrou-se eficiente para a detecção de CPX em comprimidos de ciprofloxacina 500 mg, de acordo com o valor declarado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Groeneveld, E. Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)- nanocrystals. *Ph.D. Thesis*, Utrecht University, Utrecht, **2012**.
- [2] Sousa, J. C. L.; Vivas, M. G.; Ferrari, J. L.; Mendonça, C. R.; Schiavom, M. A. Determination of particle size distribution of water-soluble CdTe quantum dots by optical spectroscopy. *Royal Society of Chemistry Advances*. **2014**, 4, 36024 – 36030.
- [3] Xu, L.; Qi, X.; Li, X.; Bai, Y.; Liu, H. Recent advances in applications of nanomaterials for sample preparation. *Talanta*. **2016**, 146, 714–726.
- [4] Frigerio, C.; Ribeiro, D. S. M.; Rodrigues, S. S. M.; Abreu, V. L. R. G.; Barbosa, J. A. Ac.; Prior, J. A. V.; Marques, K. L.; Santos, J. L. M. Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: A review. *Analytica Chimica Acta*. **2012**, 735, 9–22.
- [5] Borse, V.; Sadawana, M.; Srivastava, R. CdTe quantum dots: aqueous phase synthesis, stability studies and protein conjugation for development of biosensors. *Nanophotonics VI*. **2016**, 9884, 1-12.
- [6] Liang, S.; Liu, M.; Zhou, D.; Zou, H.; Liu, Y.; Zhang, X.; Yanga, B.; Zhang, H. Preparation of quantum dots-montmorillonite nanocomposites with strong photoluminescence for light-emitting diodes. *RSC Advances*. **2017**, 7, 7774–7779.
- [7] Sobrova, P.; Ryvolova, M.; Hubalek, J.; Adam, V.; Kizek, R. Voltammetry as a Tool for Characterization of CdTe Quantum Dots. *International Journal of Molecular Sciences*. **2013**, 14, 7, 13497-13510.
- [8] Wang, J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst*. **2005**, 130, 421–426.
- [9] Li, S.; Tang, X.; Zhang, Z.; Yao, Z.; Zhong, H.; Chen, B. I-III-VI chalcogenide semiconductor nanocrystals: Synthesis, properties, and applications. *Chinese Journal of Catalysis*. **2018**, 39, 590–605.

- [10] Reiss, P.; Couderc, E.; De Girolamo, J.; Pron, A. Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials—preparation, electrical transport properties and applications. *Nanoscale*. **2011**, 3, 446–489.
- [11] Silva, F. O.; Carvalho, M. S.; Mendonça, R.; Macedo, W. A. A.; Balzuweit, K.; Reiss, P.; Schiavom, M. A. Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots. *Nanoscale Research Letters*. **2012**, 7, 536, 1-10.
- [12] Farghaly, O. A.; Hameed, R. S. A.; Abu-Nawwas, A.-A. H. Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques. *International Journal of Electrochemical Science*. **2014**, 9, 3287 – 3318.
- [13] Beitollahi, H.; Hamzavi, M.; Torkzadeh-Mahani, M.; Shanesaz, M.; Maleh, H. K. A Novel Strategy for Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid Using a Carbon Paste Electrode Modified with CdTe Quantum Dots. *Electroanalysis*. **2015**, 27, 524 – 533.
- [14] Hua, L.; Han, H.; Zhang, X. Size-dependent electrochemiluminescence behavior of water-soluble CdTe quantum dots and selective sensing of L-cysteine. *Talanta*. **2009**, 77, 1654–1659.
- [15] Welch, C. M.; Compton, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **2006**, 384, 601–619.
- [16] Zhang, X.; Li, Z.; Zhou, T.; Zhou, Q.; Zeng, Z.; Xu, X.; Hu, Y. A quantum dot-spore nanocomposite pH sensor. *Talanta*. **2016**, 150, 184–189.
- [17] Zhang, Q.; Zhang, L.; Liu, B.; Lu, X.; Li, J. Assembly of quantum dots-mesoporous silicate hybrid material for protein immobilization and direct electrochemistry. *Biosensors and Bioelectronics*. **2007**, 23, 695–700.
- [18] Zhang, L.; Fang, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*. **2010**, 5, 128—142.
- [19] Murphy, C. J.; Coffey, J. L. Quantum Dots: A Primer. *Focal Point*. **2002**, 56, 1, 16-27.
- [20] Benício, L. P. F.; Silva, R. A.; Lopes, J. A.; Eulálio, D.; Santos, R. M. M.; Aquino, L. A.; Vergütz, L.; Novais, R. F.; Costa, L. M.; Pinto, F. G.; Tronto, J.

Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *R. Bras. Ci. Solo.* **2015**, 39, 1-13.

[21] Zarbin, A. J. G. Química de (Nano)materiais. *Química Nova.* **2007**, 30, 6, 1469-1479.

[22] Xu, L.; Qi, X.; Li, X.; Bai, Y.; Liu, H. Recent advances in applications of nanomaterials for sample preparation. *Talanta.* **2016**, 146, 714–726.

[23] Rengers, C.; Voitekhovich, S. V.; Kittler, S.; Wolf, A.; Adam, M.; Gaponik, N.; Kaskel, S.; Eychmüller, A. 3D assembly of silica encapsulated semiconductor nanocrystals. *Nanoscale.* **2015**, 7, 12713–12721

[24] Liang, S.; Liu, M.; Zhou, D.; Zou, H.; Liu, Y.; Zhang, X.; Yanga, B.; Zhang, H. Preparation of quantum dots-montmorillonite nanocomposites with strong photoluminescence for light-emitting diodes. *RSC Advances.* **2017**, 7, 7774–7779.

[25] Cao, G. Nanostructures & Nanomaterials – Synthesis, properties & Applications, Imperial College Press: London, 2004.

[26] Atkins, P., Loretta, J. Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 4 ed.; Bookman: São Paulo, 2001.

[27] Schmid, G. Nanoparticles: From Theory to Application. 1 ed.; Wiley-VCH, Alemanha, 2005.

[28] Silva, F. O.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A. O Estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova.* **2010**, 33, 9, 1933-1939.

[29] Srivastava, S.; Kotov, N. A. Layer-by-layer (LBL) assembly with semiconductor nanoparticles and nanowires. In Rogach, A. L. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. Springer Wien New York: Alemanha. 2008.

[30] Filho, P. C. S.; Serra, O. A. Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials. *Química Nova.* **2015**, 38, 5, 679-696.

[31] Haruta, M.; Delmon, B. Preparation of homodisperse solids. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique.* **1986**, 83, 859 – 868.

- [32] Kudera, S.; Carbone, L.; Manna, L. Parak, W. J. Growth mechanism, shape and composition controlo of semiconductor nanocrystals. In Rogach, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Springer Wien New York: Alemanha. 2008.
- [33] Zhang, Q.; Liu, S. J.; Yu, S. H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis os functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, 19, 191-207.
- [34] Dalmaschio, C. J.; Ribeiro, C.; Leite, E. R. Impacto f the cooidal state on the oriented attachment growth mechanis. *Nanoscale*. **2010**, 2, 2336-2341.
- [35] Viol, L. C. S.; Silva, F. O.; Ferreira, D. L.; Aarestrup Alves, J. L.; Schiavon, M. A. Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: Um estudo por espectroscopia UV-Vis. *Química Nova*. **2011**, 34, 595–600.
- [36] Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2005**, 77,1–45.
- [37] Chand, S.; Thakur, N.; Katyal, S. C.; Barman, P. B.; Sharma, V.; Sharma, P. Recent developments on the synthesis, structural and optical properties of chalcogenide quantum dots. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **2017**, 168, 183–200.
- [38] Sowers, K. L.; Swartz, B.; Krauss, T. D. Chemical Mechanisms of Semiconductor Nanocrystal Synthesis. *Chemistry of Materials*. **2013**, 25, 8, 1351–1362.
- [39] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*. **1995**, 267, 865.
- [40] Zhang, W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral (S^oI^o) Assembly Pathway. *Chemistry of Materials*. **1997**, 9, 2491 - 2498.
- [41] Pinnavaia, T. J.; Zhang, W. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **1998**, 117, 23 - 26.

- [42] Pang, J. B.; Qiu, K. Y.; Wei, Y. Preparation of mesoporous silica materials with non-surfactant hydroxy-carboxylic acid compounds as templates via sol–gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2001**, 283, 101 - 108.
- [43] Lee, D. W.; Ihm, S. K.; Lee, K. H. Mesoporous silica framed by sphere-shaped silica nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2005**, 83, 262-268.
- [44] Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Kawakita, M.; Ogura, K. High Surface-Area Silica with Controlled Pore Size Prepared from Nanocomposite of Silica and Citric Acid. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2000**, 104, 12184 – 12191.
- [45] Lee, D. W.; Park, S. J.; Ihm, S. K.; Lee, K. H. Synthesis of Bimodal Mesoporous Titania with High Thermal Stability via Replication of Citric Acid-Templated Mesoporous Silica. *Chemistry of Materials*. **2007**, 19, 937-941.
- [46] Wang, Y.; Huang, S.; Kang, S.; Zhang, C.; Li, X. Low-cost route for synthesis of mesoporous silica materials with high silanol groups and their application for Cu(II) removal. *Materials Chemistry and Physics*. **2012**, 132, 1053 – 1059.
- [47] Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*. **1994**, 368, 321 – 323.
- [48] Takahashi, R.; Nakanishi, K.; Soga, N. Insight on Structural Change in Sol–Gel-Derived Silica Gel with Aging under Basic Conditions for Mesopore Control. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2005**, 33, 2, 159 – 167.
- [49] Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Suzuki, M.; Ichikuni, N. Ni/SiO₂ prepared by sol–gel process using citric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2003**, 66, 197–208.
- [50] Lee, D. W.; Yu, C.-Y.; Lee, K.-H. Effect of pre-calcination process on thermal stability of mesoporous titania synthesized by nanocasting of nonsurfactant-templated mesoporous silica. *Materials Chemistry and Physics*. **2010**, 123, 417 – 420.

- [51] Santos, J. C.; Matos, C. R. S.; Pereira, G. B. S.; Santana, T. B. S.; Souza Jr, H. O.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Souza, A. M. G. P.; Gimenez, I. F. Stable CdTe nanocrystals grown in situ in thiol-modified MCM-41 mesoporous silica: Control synthesis and electrochemical detection of Cu^{2+} . *Microporous and Mesoporous Materials*. **2016**, 221, 48 – 57.
- [52] Baig, N.; Sajid, M. Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. **2017**, 16, 1–15.
- [53] Cunha, V. R. R.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Tronto, J.; Valim, J. B. Layered double hydroxides: inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. *Química Nova*. **2010**, 33, 159-171.
- [54] Reddy, M. K. R.; Xu, Z. P.; Lu, G. Q. M.; Costa, J. C. D. Layered Double Hydroxides for CO_2 Capture: Structure Evolution and Regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2006**, 45, 7504-7509.
- [55] Theiss, F. L.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science* **2016**, 383, 200–213.
- [56] Chubar, N.; Gilmour, R.; Gerda, V.; Micusik, M.; Omastova, M.; Heister, K.; Man, P.; Fraissard, J.; Zaitsev, V. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, 245, 62–80.
- [57] Martins M. A.; Trindade, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Química Nova*. **2012**, 35, 1434–1446.
- [58] Bae, Y.; Myung, N.; Bard, A. J. Electrochemistry and Electrogenated Chemiluminescence of CdTe Nanoparticles. *Nano Letters*. **2004**, 4, 6, 1153-1161.
- [59] Brigham, E. S.; Weisbecker, C. S.; Walter E. Rudzinski, W. E.; Mallouk, T. E. Stabilization of Intrazeolitic Cadmium Telluride Nanoclusters by Ion Exchange. *Chemistry of Materials*. **1996**, 8, 2121 – 2127.

- [60] Monteiro, O. C.; Trindade, T. Nanoquímica de semicondutores. *Sociedade Portuguesa de Química – SPQ*. **2000**, 49 – 54.
- [61] El-Sayed, M. A. Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*. **2004**, 37, 326-333.
- [62] Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of Chemical Research*. **2010**, 43, 2, 190-200.
- [63] Mansur, H. S., Quantum dots and nanocomposites. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. **2010**, 2, 113-129.
- [64] Miller, R. J. D.; McLendon, G. L.; Nozik, A. J.;Schimickler, W.; Willing, F. Surface Electron Transfer Processes, Wiley-VCH: New-York, 1995.
- [65] Jamieson, T.; Bakhshi, R.; Petrova, D.; Pocock, R.; Imani, M.; Seifalian, A. M. *Biological applications of quantum dots. Biomaterials*. **2007**, 28, 4717–4732.
- [66] Arivarasan, A.; Sasikala, G.; Jayavel, R. In situ synthesis of CdTe: CdS quantum dot nanocomposites for photovoltaic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2014**, 25, 238–243.
- [67] Liu, S.; Su, X. The synthesis and application of doped semiconductor nanocrystals. *Analytical Methods*. 2013, 5, 4541–4548.
- [68] Li, Q.; Chi, K.; Mu, Y., Zhang, W.; Yang, H.; Fu, W.; Zhou, L. Preparation and characterization of novel CdTe thin films via a facile electrochemical method. *Materials Letters*. **2014**, 117, 225–227.
- [69] Amelia, M.; Lincheneau, C.; Silvi, S.; Credi, A. Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots. *Chemical Society Reviews*. **2012**, 41, 5728.
- [70] Bard, A. I.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [71] Deng, D. W., Yu, J., Pan, Y. Water-soluble CdSe and CdSe/CdS nanocrystals: A greener synthetic route. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, 299, 225-232.

- [72] Verma, P.; Pandey, A. C. Capped semiconductor nanocrystals for device applications. *Optics Communications*. **2011**, 284, 881–884.
- [73] Vasiliev, I. Ab initio study of group II-VI semiconductor nanocrystals. *Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials*. **2010**, 7758, 77580 – 9.
- [74] Koole, R.; Groeneveld, E.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A.; Donegá, C. M. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. In Donegá, C. M. Nanoparticles. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [75] Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T. K.; Holloway, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials*. **2010**, 3, 2260-2345.
- [76] Kamarulzaman, N.; Kasim, M. F.; Chayed, N. F. Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn_{0.99}Cu_{0.01}O band gap changes. *Results in Physics*. **2016**, 6, 217-230.
- [77] Efros, A. L. Auger processes in nanosize semiconductor crystals. In: Efros, A. L.; Lockwood, D. J.; Tybeskov, L. Semiconductor nanocrystals. Kluwer academic/Plenum Publishers: New York, 2003.
- [78] Donega, C.D.M.: Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chemical Society Reviews*. **2011**, 40, 1512–1546.
- [79] Ekimov, A. I.; Onuschenko, A. A. Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals. *Soviet physics: Semiconductors*. **1982**, 16, 1215.
- [80] Quinlan, F. T.; Kuther, J.; Tremel, W.; Knoll, W.; Risbud, S.; Stroeve, P. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of ZnSe Nanoparticles. *Langmuir*. **2000**, 16, 4049.
- [81] Shenousa, A. Y.; Sayed, E. S. M. E. Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe. *Ain Shams Engineering Journal*. **2015**, 6, 341–346.
- [82] Liu, X.; Tian, J.; Dai, J.; Wang, X. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe quantum dots and its photoluminescence enhancement via room temperature treatment with alkyl chain diamines. *Physica E*. **2014**, 57, 56–62.

- [83] Farkhani, S. M.; Valizadeh, A. Review three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots. *IET Nanobiotechnology*. **2014**, 8, 2, 59–76.
- [84] Resch, U.; Weller, H.; Henglein, A. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 33. Chemical changes and fluorescence in CdTe and ZnTe. *Langmuir*. **1989**, 5, 4, 1015–1020.
- [85] Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. **1996**, 100, 1772- 1778.
- [86] Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. *Chemical Society Reviews*. **2013**, 42, 2905–2929.
- [87] Pan, D.; Wang, Q.; Jiang, S.; Ji, X.; Na, L. Synthesis of extremely small CdSe and highly Luminescent CdSe-CdS CS nanocrystals via a novel two-phase thermal approach. *Advanced Materials*. **2005**, 17, 2, 176-178.
- [88] Peng, Z. A.; Peng, X. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. *Journal of the American Chemical Society*. **2001**, 123, 183-184.
- [89] Santos, C. I. L.; Carvalho, M.S.; Raphael, E.; Muniz Filho, R. C. D.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A. Synthesis, Optical Characterization, and Size Distribution Determination by Curve Resolution Methods of Water-Soluble CdSe Quantum Dots. *Materials Research (São Carlos. On-line)*. **2016**, 19, 1407-1416.
- [90] Zhang, H; Liu, Y.; Wang, C; Zhang, J.; Sun, H; Li, M.; Yang, B. Directing the growth of semiconductor nanocrystals in aqueous solution: Role of electrostatics. *Chem Phys Chem*. **2008**, 9, 1309–1316,
- [91] Zou, L.; Gu, Z.; Zhang, N.; Zhang, Y.; Fang, Z.; Zhu, W.; Zhong, X. Ultrafast synthesis of highly luminescent green- to near infrared-emitting CdTe nanocrystals in aqueous phase. *Journal of Materials Chemistry*. **2008**, 18, 2807–2815.

- [92] Xu, S.; Wang, C.; Zhang, H.; Sun, Q.; Wang, Z.; Cui, Y. Discriminative detection of bivalent Mn ions by a pH-adjustable recognition method via quantum dot fluorescence sensing. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, 22, 9216–9221.
- [93] Li, L.; Cai, X.; Lu, Y.; Ding, Y.; Cheng, Y. Synthesis of Mn-modified CdTe nanoparticles and their application as fluorescence probe. *Journal of Luminescence*. **2013**, 143, 36–441.
- [94] Gaponik, N.; Rogach, A. L. Thiol-capped CdTe nanocrystals: progress and perspectives of the related research fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2010**, 12, 8685.
- [95] Gao, X.; Nie, S. Doping Mesoporous Materials with Multicolor Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2003**, 107, 11575–11578.
- [96] Wang, R.; Li, B.; Dong, L.; Zhang, F.; Fan, M.; Zhou, L. Photocatalytic activity of CdTe quantum Dots encapsulated in zeolite Y. *Materials Letters*. **2014**, 135, 99–102.
- [97] Turner, E. A, Ro, H., Huang, Y.; Corrigan, J. F. Accessing Binary CdE [E = S, Se] and Ternary $Cd_xZn_{1-x}E$ [E = S, Se] Materials in Mesoporous Architectures Using Silylated-Chalcogen Reagents. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2007**, 111, 7319–7329.
- [98] Turner, E. A.; Rösner, H.; Fenske, D.; Corrigan, J. F. Characterization of ZnE (E = S, Se, or Te) Materials Synthesized Using Silylated Chalcogen Reagents in Mesoporous MCM-41 Characterization of ZnE (E = S, Se, or Te) Materials Synthesized Using Silylated Chalcogen Reagents in Mesoporous MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, 110, 33, 16261–16269.
- [99] Kowalchuk, C. M.; Schmid, G.; Meyer-Zaika, W.; Huang, Y.; Corrigan, J. F. Preparation, characterization, and condensation of copper tellurolate clusters in the pores of periodic mesoporous silica MCM-41. *Inorganic Chemistry*. **2004**, 12, 43(1), 173-180.
- [100] Turner, E. A.; Huang, Y.; Corrigan, J. F. Synthetic Routes to the Encapsulation of II–VI Semiconductors in Mesoporous Hosts. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2005**, 4465–4478.

- [101] Bao, J.; Shen, Y.; Sun, Y.; Wu, J.; Chen, X.; Dai, N.; Zhang, J. C. Controlled assembling of CdSe nanoparticles into the mesopores of SBA-15 via hot soap method. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. **2008**, 40, 907–910.
- [102] Shan, Y.; Gao, L.; Zheng, S. A facile approach to load CdSe nanocrystallites into mesoporous SBA-15. *Materials Chemistry and Physics*. **2004**, 88, 192–196.
- [103] Shan, Y.; Gao, L. Synthesis, characterization and optical properties of CdS nanoparticles confined in SBA-15 *Materials Chemistry and Physics*. **2005**, 89, 412–416.
- [104] Xie, H.-Y.; Yang, J.; Yang, S.-Y.; Wang, C.-F.; Chen, L.; Chen, S. Facile fabrication of CdTe/montmorillonite nanocomposite films with stable photoluminescence properties. *Materials Letters*. **2011**, 65, 1669-1671.
- [105] Li, H.; Liu, J.; Wang, K.; Yu, X.; Zuo, S.; Li, B. Preparation of fluorescent CdTe/montmorillonite nanocomposites and their incorporation into polypropylene *Materials Letters*. **2013**, 107, 284-286.
- [106] Li, Z.; Zhou, Y.; Yan, D.; Wei, M. Electrochemiluminescence resonance energy transfer (ERET) towards trinitrotoluene sensor based on layer-by-layer assembly of luminol-layered double hydroxides and CdTe quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C*. **2017**, 5, 3473-3479.
- [107] Gong, T.; Liu, J.; Liu, X.; Liu, J.; Xiang, J.; Wu, Y. A sensitive and selective sensing platform based on CdTe QDs in the presence of L-cysteine for detection of silver, Mercury and copper ions in water and various drinks. *Food Chemistry*. **2016**, 213, 306–312.
- [108] Sun, K.; Vasudev, M.; Jung, H.-S.; Yang, J.; Kar, A.; Li, Y.; Reinhardt, K.; Snee, p.; Strosio, M. A.; Dutta, M. Applications of colloidal quantum dots. *Microelectronics Journal*. **2009**, 40, 644–649.
- [109] Voznesenskiy, S. S.; Sergeev, A. A.; Postnova, I. V.; Shchipunov, Y. A.; Electrostatic field influence on luminescence features of cadmium sulphide quantum dots in silica matrix. *Physics Procedia*. **2017**, 86, 15 – 18.

- [110] Zhu, C.; Yang, G.; Li, H.; Du, D.; Lin, Y. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures. *Analtical Chemistry*. **2015**, 87, 230-249.
- [111] Abdulbari, H. A.; Basheer, E. A. M. Electrochemical Biosensors: Electrode Development, Materials, Design, and Fabrication. *ChemBioEng Reviews* **2017**, 4(2), 92–105.
- [112] Radi, A.-E. Applications of Stripping Voltammetry at Carbon Paste and Chemically Modified Carbon Paste Electrodes to Pharmaceutical Analysis. *Current Pharmaceutical Analysis*. **2006**, 2, 1-8.
- [113] Shamsipur, M.; Pashabadi, A.; Taherpour, A. A., Hemmateenejad, B.; Khosousi, T.; Parvin, M. H. Synthesis and characterization of glucose-capped CdSe quantum dots. Electrochemical and computational studies of corresponding carbon-ionic liquid electrode for quantitative determination of minoxidil. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2016**, 778, 116-125.
- [114] Zhang X.; Li, Z.; Zhou, T.; Zhou, Q.; Zeng, Z.; Xu, X.; Hu, Y. A quantum dot-spore nanocomposite pH sensor. *Talanta*. **2016**, 150, 184–189.
- [115] Álvarez, J. M. F.; Martinez, I. G.; Bonilla, H. G.; Ortiz, L. G.; Gómez, J. R. Modified Carbon Paste Electrodes Used to Evaluate the Retention Properties of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} on Biosolids, Soils and Biocomposites. *International Journal of Electrochemical Science*. **2016**, 11, 2066 – 2084.
- [116] Mureseanu, M.; Popa, D. E.; Bulendra, M.; Trandafir, I.; Cioatera, N.; Sendrescu, D.; Tanase, I. Copper Electrochemical Detection with Hybrid Mesoporous Silica-Gly-Gly-His Modified Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*. **2014**, 9, 5035 – 5048.
- [117] Afkhami, A.; Soltani-Shahrivar, M.; Ghaedi, H.; Madrakian, T. Construction of Modified Carbon Paste Electrode for Highly Sensitive Simultaneous Electrochemical Determination of Trace Amounts of Copper (II) and Cadmium (II). *Electroanalysis*. **2016**, 28, 296 – 303.
- [118] Tang, L.; Cai, M. A highly selective and sensitive fluorescent sensor for Cu^{2+} and its complex for successive sensing of cyanide via Cu^{2+} displacement approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2012**, 173, 862–867.

- [119] Zacaroni, L. M.; Magriotis, Z. M.; Cardoso, M. G.; Santiago, W. D.; Mendonça, J. G.; Vieira, S. S.; Nelson, D. L. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*. **2015**, 47, 536-544.
- [120] Soares, S. A.; Costa, S. S. L.; Araujo, R. G. O.; Teixeira, L. S. G.; Dantas, A. F. Comparison of Spectrophotometric Methods for the Determination of Copper in Sugar Cane Spirit. *Journal of AOAC International*. **2017**, 101, 1-7.
- [121] Pessoa, K. D.; Suarez, W. T.; Reis, M. F.; Franco, M. O. K.; Moreira, R. P. L.; Santos, V. B. A digital imagemethod of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2017**, 185, 310–316.
- [122] Mehlig, J Colorimetric determination of copper with ammonia. *Industrial and Engineering Chemistry*. **1941**, 13, 533–535.
- [123] Souza, J. C.; Toci, A.T.; Beluomini, M. A.; Eiras, S.P.; Carlos De Souza, J. Spectrophotometric determination of copper(II) in sugarcane spirit using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a homogeneous ternary mixture of the solvents water, ethanol and methyl isobutyl ketone. *Revista Virtual Química*. **2016**, 8, 687–701.
- [124] Ministry of Agriculture, Livestock and Supply, Instrução normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Manual operacional de bebidas e vinagres. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.
- [125] Costa, D. A.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. Direct Quantification of Cu²⁺ in Cachaça Using a Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrode Chemically Modified with 2-Aminothiazole-Silica-Gel. *International Journal of Electrochemical Science*. **2011**, 6, 6410 – 6423.
- [126] Bortoletto, A. M.; Alcarde, A. R. Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. *Food Control*. **2015**, 54, 1-6.
- [127] Abdel-Haleem, F. M.; Rizk, M. S.; Badr, I. H. A. Potentiometric Determination of Ciprofloxacin in Physiological Fluids Using Carbon Paste and Nano-Composite Carbon Paste Electrodes. *Electroanalysis*. **2017**, 29,1172.

- [128] Tavares, W. Antibióticos e quimioterápicos para o clínico. 3ª ed., Atheneu, São Paulo, 2014.
- [129] Pham, T. S. H.; Mahon, P. J.; Lai, G.; Yu, A. Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Modified Electrodes for Sensitive Detection of Ciprofloxacin. *Electroanalysis*. **2018**, 30, 2185.
- [130] Wei, R. C.; Ge, F.; Chen, M.; Wang, R. Occurrence of ciprofloxacin, enrofloxacin, and florfenicol in animal wastewater and water resources. *Journal of Environmental Quality*. **2012**, 41, 1481.
- [131] Dewitte, B.; Dewulf, J.; Demeestre, K.; Van De Vyvere, V.; De Wispelaere, P.; Van Langenhive, H. Ozonation of Ciprofloxacin in Water: HRMS Identification of Reaction Products and Pathways. *Environmental Science & Technology*. **2008**, 42, 4889.
- [132] Larsson, D. J.; de Pedro, C.; Paxeus, N.; Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, 148, 751.
- [133] Riaz, L.; Mahmood, T.; Kamal, A.; Shafqat, M.; Rashid, A. Industrial release of fluoroquinolones (FQs) in the waste water bodies with their associated ecological risk in Pakistan. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. **2017**, 52, 14.
- [134] Ezelarab, H. A. A.; Abbas, S. H.; Hassan, H. A.; Abuo-Rahma, G. E. A. Recent updates of fluoroquinolones as antibacterial agents. *Archiv der Pharmazie*. **2018**, 351, e1800141.
- [135] Owens, R. C.; Ambrose, P. Antimicrobial safety: focus on fluoroquinolones. *Clinical Infectious Diseases*. **2005**, 41, S144.
- [136] Fotouhi, L.; Alahyari, M. Electrochemical behavior and analytical application of ciprofloxacin using a multi-walled nanotube composite film-glassy carbon electrode. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. **2010**, 81, 110.
- [137] Garbellini, G.S.; Rocha-Filho, R.C.; Fatibello-Filho, O. Voltammetric determination of ciprofloxacin in urine samples and its interaction with dsDNA on

a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Analytical Methods*. **2015**, 7, 3411.

[138] Shan, J.; Liu, Y.; Li, R.; Wu, C.; Zhu, L.; Zhang, J. Indirect electrochemical determination of ciprofloxacin by anodic stripping voltammetry of Cd(II) on graphene-modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2015**, 738, 123.

[139] Juan, J. C.; Zhang, J.; Yarmo, M. A. Study of catalysts comprising zirconium sulfate supported on a mesoporous molecular sieve HMS for esterification of fatty acids under solvent-free condition. *Applied Catalysis A: General*. **2008**, 347, 133–141.

[140] Sevilla, M.; Alvarez, S.; Fuertes, A. B. Synthesis and characterisation of mesoporous carbons of large textural porosity and tunable pore size by templating mesostructured HMS silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2004**, 74, 49–58.

[141] Guo, L.; Li, J.; Zhang, L.; Li, J.; Li, Y.; Yu, C.; Shi, J.; Ruan, M.; Feng, J. A facile route to synthesize magnetic particles within hollow mesoporous spheres and their performance as separable Hg²⁺ adsorbents. *Journal of Materials Chemistry*. **2008**, 18, 2733–2738.

[142] Guari, Y.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R.; J. P.; Gomez-Gallardo, S.; Philippot, K.; Chaudret, B. In Situ Formation of Gold Nanoparticles within Thiol Functionalized HMS-C₁₆ and SBA-15 Type Materials via an Organometallic Two-Step Approach. *Chemistry of Materials*. **2003**, 15, 2017–2024.

[143] Wang, Y.; Huang, S.; Kang, S.; Zhang, C.; Li, X. Low-cost route for synthesis of mesoporous silica materials with high silanol groups and their application for Cu(II) removal. *Materials Chemistry and Physics*. **2012**, 132, 1053–1059.

[144] Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; Calvino, J. J.; Rodríguez-Luque, M. P. Synthesis of acidic Al-MCM-48: influence of the Si/Al ratio, degree of the surfactant hydroxyl exchange, and post-treatment in NH₄F solution. *Journal of Catalysis*. **2005**, 230, 327 – 338.

- [145] Ordonsky, V. V.; Murzin, V. Y.; Monakhova, Y. V.; Zubavichus, Y. V.; Knyazeva, E. E.; Nesterenko, N. S.; Ivanova, I. I. Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2007**, 105, 101 – 110.
- [146] Groen, J. C. Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication. Delf: Proefschrift, Technische Universiteit Delft, 2007.
- [147] Takahashi, R.; Nakanishi, K.; Soga, N. Effects of aging and solvent exchange on pore structure of silica gels with interconnected macropores. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1995**, 189, 66 – 76.
- [148] Takenaka, S.; Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Matsumoto, F.; Yoshida, S. Pore size control of mesoporous SnO₂ prepared by using stearic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2003**, 59, 2003, 123–131.
- [149] Rebelo, M. M.; Cunha, M. V. P. O.; Correa, J. A. M. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. *Quim. Nova* **2012**, 35, 883-888.
- [150] Liu, J.; Lv, G.; Gu, W.; Li, Z.; Tang, A.; Mei, L. A novel luminescence probe based on layered double hydroxides loaded with quantum dots for simultaneous detection of heavy metal ions in water. *Journal of Materials Chemistry C*. **2017**, 5, 5024.
- [151] Venkatachalam, K.; Visuvamithiran, P.; Sundaravel, B., Palanichamy, M.; Murugesan, V. Catalytic Performance of Al-MCM-48 Molecular Sieves for Isopropylation of Phenol with Isopropyl Acetate. *Chinese journal of catalysis*. **2012**, 33, 478 – 486.
- [152] Liu, T.; Li, G.; Zhang, N.; Chen, Y. An inorganic–organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 201–202, 155– 161.
- [153] Sartori, G.; Bigi, F.; Maggi, R.; Satorio, R.; Macquarrie, D. J.; Lenard, M.; Storano, L.; Colluccia, S.; Martra, G. Catalytic activity aminopropyl xerogels in the selective synthesis of (E) nitrostyrenes from nitroalkanes and aromatic aldehydes. *Journal of Catalysis*. **2004**, 222, 410 – 418.

- [154] Vale, B. R. C.; Vieira, K. O.; Sousa, J. C. L.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A. Efeito da estrutura molecular de ligantes de superfície em pontos quânticos de CdTe dispersos em água. *Quimica Nova*. **2015**, 38, 1, 22-29.
- [155] Huang, L.; Lu, S.; Chang, P.; Banerjee, K.; Hellwarth, R.; Lu, J. G. Structural and optical verification of residual strain effect in single crystalline CdTe nanowires. *Nano Research*. **2014**, 7, 228-235.
- [156] Wang, R.; Ouyang, J.; Nikolaus, S.; Brestaz, L.; Zaman, M. B.; Wu, X.; Leek, D.; Ratcliffe, C. I.; Yu, K. Single-sized colloidal CdTe nanocrystals with strong bandgap photoluminescence. *Chemical Communications*. **2009**, 962-964.
- [157] Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. Verified synthesis of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2009**, 125, 170-223.
- [158] Dong, S.; Zhu, M.; Dai, B. Synthesis, Characterization and Application of ZS/HMS Catalyst in the Esterification of Gossypol. *Green and Sustainable Chemistry*. **2012**, 2, 8-13
- [159] Yu, W.; Zhou, C.; Zhang, B.; Xu, X. Synthesis and characterization of Al-HMS catalysts and their application for t-butylation of toluene. *Indian Journal of Chemistry*. **2008**, 47, 181 – 185.
- [160] Fernández, L.; Borrás, C.; Mostany, J.; Scharifker, B. Layered double hydroxides for electrochemical sensing applications. *Recent Advances in Electrochemical Research*. **2012**, 115.
- [161] Shao, H.; Wang, C.; Li, R.; Xu, S.; Zhang, H.; Cui, Y. Synthesis of Aqueous CdTe Nanocrystals with High Efficient Blue-Green Emission of Exciton. *Chinese Journal of Chemistry*. **2012**, 30, 803-808.
- [162] Stoica, G.; Serrano, I. C.; Figuerola, A.; Ugarte, I.; Pacios, R.; Palomares, E. Layered double hydroxides as carriers for quantum dots@silica nanospheres. *Nanoscale*. **2012**, 4, 5409.
- [163] Wei, K.; Guo, W.; Lai, C.; Zhao, N.; Li, X. Molecular self-assembly synthesis of nano-sphere of La-containing hexagonal mesoporous solid. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 484, 841-845.

- [164] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica – Princípios, métodos e aplicações*. Almedina: Coimbra, 1996.
- [165] Ceccato, D. A. Sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de pasta de carbono modificados pela adição de precursores de silicatos de bário dopados com európio(III). Dissertação (mestre em Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”: São José do Rio Preto, 2011.
- [166] Sobrova, P.; Ryvolova, M.; Hubalek, J.; Adam, V.; Kizek, R. Voltammetry as a Tool for Characterization of CdTe Quantum Dots. *International Journal of Molecular Sciences*. **2013**, 14, 7, 13497-13510.
- [167] Kim, S.-H.; Han, W.-K.; Lee, J.-H. Electrochemical characterization of CdSe and CdTe thin films using cyclic voltammetry. *Current Applied Physics*. **2010**, 10, S481–S483.
- [168] Matos, C. R. S.; Souza Jr, H. O.; Candido, L. P. M.; Costa, L. P.; Santos, F. A.; Alencar, M. A. R. C.; Abegao, L. M. G.; Rodrigues Jr, J. J.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Spectroscopic and electrochemical study of CdTe nanocrystals capped with thiol mixtures. *Materials Research Express*. **2016**, 3, 065008.
- [169] Crespilho, F. N.; Rezende, M. O, O. Eletrodos de pasta de carbono modificados com ácidos húmicos: estudo e determinação de metais em meio aquoso. *Química Nova*. **2004**, 27, 6, 964-969.
- [170] Bergamini, M. F.; Vital, S. I.; Santos, A. L.; Stradiotto, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 12. *Eclética Química*. **2006**, 31, 2, 45 – 52.
- [171] Soleimani, M.; Afshar, M. G. Potentiometric Sensor for Trace Level Analysis of Copper Based on Carbon Paste Electrode Modified With Multi-walled Carbon Nanotubes. *International Journal of Electrochemical Science*. **2013**, 8, 8719 – 8729.
- [172] Nasiri-Majd, M.; Taher, M. A.; Fazelirad, H. Preparation and application of a simple electrochemical sensor for the determination of copper in some real and standard samples. *Ionics*. **2016**, 22, 289–296.

- [173] Popa, D. E.; Buleandra, M.; Mureseanu, M.; Ionica, M. Carbon paste electrode modified with organofunctionalized mesoporous silica for electrochemical detection and determination of copper(II) using cyclic voltammetry and anodic stripping voltammetry. *Revue Roumaine de Chimie* **2010**, 55, 123-130.
- [174] Hu, R.; Gou, H.; Mo, Z.; Wei, X.; Wang, Y. Highly selective detection of trace Cu^{2+} based on polyethyleneimine-reduced graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Ionics*. **2015**, 21, 3125-3133. .
- [175] Tavares, E.F.L.; Okummura, L.L.; Cardoso, M.G.; Oliveira, M.F.; Magriotis, Z. M.; Saczk, A.A. An alternative method for the simultaneous determination of copper and lead for quality control of sugar cane spirit using a nanotube-based sensor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2012**. 23, 1614-1622..
- [176] Kawde, A.-N.; Aziz, Md. A.; Odewunmi, N.; Hassan, N.; AlSharaa, A. Electroanalytical Determination of Antibacterial Ciprofloxacin in Pure Form and in Drug Formulations. *Arabian Journal for Science and Engineering*. **2014**, 39, 131–138.
- [177] Xie, A.-J.; Chen, Y.; Luo, S.-P.; Tao, Y.-W. Jin, Y.-S.; Li, W.-W. Electrochemical detection of ciprofloxacin based on graphene modified glassy carbon electrode. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*. **2015**, 30, 362 – 367.
- [178] Shamsipur, M.; Gholivand, M. B.; Dehdashtian, S.; Feyzi, M.; Jafari, F. Synthesis of Co/TiO_2 nanocomposite and its use in construction of a sensitive and selective sensor for determination of ciprofloxacin. *Advanced Materials Research*. **2014**, 829, 563–567.
- [179] Lim, S. A.; Ahmed, M. U. A Simple DNA-based Electrochemical Biosensor for Highly Sensitive Detection of Ciprofloxacin Using Disposable Graphene. *Analytical Sciences*. **2016**, 32, 687 – 693.
- [180] Radicova, M.; Behul, M.; Marton, M.; Vojs, M.; Bodor, R.; Redhammer, R. Stanova, A. V. Heavily Boron Doped Diamond Electrodes for Ultra Sensitive Determination of Ciprofloxacin in Human Urine. *Electroanalysis*. **2017**, 29, 1612 – 1617.

ARTIGOS PUBLICADOS

CARVALHO, S. W. M. M.; SANTANA, T. B.; MATOS, C.R. S.; COSTA, L. P.; SUSSUCHI, E. M.; GIMENEZ, I.F. *Synthesis of hydrotalcite-supported CdTe semiconductor nanocrystals for electrochemical detection of ciprofloxacin*. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2019. DOI: 10.21577/0103-5053.20190021.

CARVALHO, S. W. M. M.; MATOS, C. R. S.; SANTANA, T. B.; SOUZA, A. M. G. P.; COSTA, L. P.; SUSSUCHI, E. M.; GIMENEZ, I.F. *Study on the preparation of CdTe nanocrystals on the surface of mesoporous silica and evaluation as modifier of carbon paste electrodes*. Journal of Porous Materials. 2019. DOI: /10.1007/s10934-018-00717-3.